N° d'ordre : 244

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Patrick BOUCLIER

INGÉNIEUR E.N.S.C.B.

1re Thèse - Les groupements NH_2^- et NH^{2-} en chimie minérale.

2e Thèse - Influence des hautes pressions sur la structure des solides.

Soutenues le 22 février 1969, devant la Commission d'Examen :

M. HAGENMULLER ..... *Président*

Mlle JOSIEN .....

MM. TARTE ..... *Examinateurs*

TURRELL.....

PORTIER .....

— 1969 —

ERRATA

Malgré nos diverses lectures des épreuves, un certain nombre de coquilles ont échappé à notre attention. Nous prions nos lecteurs de bien vouloir nous en excuser.

Tableau VI, 2ème colonne : lire $Li^{6}NH_2$ et non $Li^{7}NH_2$

Page 51, ligne 22 : lire groupement ponctuel θh et non O h

Page 70, ligne 10 : lire l'ion NH_2^- libre et non est libre

Page 105, référence 65 : lire John Wiley et non John Wilez

ERRATA

Malgré nos diverses lectures des épreuves, un certain nombre de coquilles ont échappé à notre attention. Nous prions nos lecteurs de bien vouloir nous en excuser.

Tableau VI, 2ème colonne : lire $Li_3^6NH_2$ et non $Li_3^7NH_2$

Page 51, ligne 22 : lire groupement ponctuel 8h et non Oh

Page 70, ligne 10 : lire l'ion NH_2^- libre et non est libre

Page 105, référence 65 : lire John Wiley et non John Wiles

N° d'ordre : 244

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Patrick BOUCLIER

INGÉNIEUR E.N.S.C.B.

1re Thèse - Les groupements NH_2^- et NH^{2-} en chimie minérale.

2e Thèse - Influence des hautes pressions sur la structure des solides,

---

Soutenues le 22 février 1969, devant la Commission d'Examen :

M. HAGENMULLER ..... *Président*

Mlle JOSIEN .....

MM. TARTE ..... *Examinateurs*

TURRELL .....

PORTIER .....

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Physiologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANZARD
M. CAU
M. CHENEVOIS

Professeurs :

M. BRUS ..... Chimie
M. AVEL ..... Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET ..... Physique générale
M. ROCHE ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. SCHOELLER ..... Géologie
M. DAVID ..... Physiologie végétale
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie

M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique

M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. MARTINET	Calcul infinitésimal
M. N.....	Informatique

Maître de conférences honoraire :

M. de PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mlle DUTRIEU.....	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. de MAHTAN	Mathématiques
M. N.....	Physique théorique
M. N.....	Physique théorique

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

A Monsieur Paul HAGENMULLER,

Hommage de ma profonde reconnaissance.

A mes parents,

A ma femme,

A mes enfants,

Témoignage de ma profonde affection.

A Monsieur Josik PORTIER,

Témoignage de ma sincère amitié.

LES GROUPEMENTS NH_2^- et NH^{2-}

EN CHIMIE MINERALE

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale associé au C.N.R.S., que dirige M. le Professeur HAGENMULLER à la Faculté des Sciences de BORDEAUX.

Nous sommes heureux de lui exprimer notre profond respect et nos très sincères remerciements pour l'aide constante et l'intérêt toujours bienveillant qu'il a porté à nos travaux.

Mlle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, M. TARTE, Professeur de l'Université de LIEGE, M. TURRELL, Professeur associé à la Faculté des Sciences de BORDEAUX et M. PORTIER, Docteur ès Sciences, ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse ; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

C'est pour nous un agréable devoir de remercier M. PORTIER pour nous avoir conseillé avec tant de gentillesse et fait partager sa passion de la recherche.

Nous exprimons notre gratitude à M. NOVAK, Directeur de Recherches au C.N.R.S., ainsi qu'à M. TURRELL pour le vif intérêt qu'ils ont porté à nos études par spectrométrie infrarouge et pour la part importante qu'ils y ont prise.

M. le Professeur LEMANCEAU a bien voulu diriger les études effectuées par résonance magnétique nucléaire sur certains de nos produits ; qu'il en soit ici remercié.

Nous remercions également M. le Professeur LASCOMBE

de nous avoir permis de profiter de l'expérience du Laboratoire de Spectrométrie Infrarouge de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, ainsi que tous les membres de son équipe qui nous ont toujours réservé l'accueil le plus cordial.

Enfin nos remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire pour l'aide amicale qu'elle n'a cessé de nous fournir.

SOMMAIRE

Introduction Page

Chapitre I - Techniques expérimentales et méthodes de calcul .....

I - Préparation des composés étudiés .....

1) Techniques générales.....

a) Action de l'ammoniac liquide sur métal à -40°C .....

b) Réactions à 25°C au sein de l'ammoniac liquide .....

c) Réactions utilisant l'ammoniac gazeux .....

α) Réactions réalisées au-delà de 25°C .....
β) Réactions réalisées à température inférieure à 25°C....

d) Filtration dans l'ammoniac liquide .....

α) Filtrations réalisées à température inférieure à -40°C
β) Filtrations réalisées sous pression .....

2) Préparation de l'ammoniac deutérié .....

α) Mode opératoire .....
β) Pureté de l'ammoniac obtenu .....

3) Préparation des amidures alcalins .....

4) Préparation des amidures alcalino-terreux .....

a) Préparation de l'amidure de magnésium .....

b) Préparation de l'amidure de calcium .....

α) Action du gaz ammoniac sur le calcium .....
β) Action de l'ammoniac liquide sur le calcium .....

c) Préparation de l'amidure de strontium .....

d) Préparation de l'amidure de baryum .....

5) Préparation d'amidures à liaison M-N covalente .....

a) Préparation de l'amidoberyllate de potassium .....

b) Préparation de l'amidure de nickel 16
c) Préparation de l'amidure de chrome 17
d) Préparation de l'amidostannate de potassium 17

6) Préparation de quelques imidures 18

a) Préparation de l'imidure de lithium 18
b) Préparation des imidures alcalino-terreux 18

7) Méthodes analytiques 19

II - Préparation des échantillons et mesures effectuées 20

III - Calcul des constantes de force des groupements NH_2^- et NH^{2-} 22

1) Groupement NH_2^- 22
2) Groupement NH^{2-} 27

Chapitre II - Etude des amidures alcalins 28

I - Structures des amidures alcalins 29

1) Amidure de lithium 29
2) Amidure de sodium 29
3) Amidure de potassium 30
4) Amidure de rubidium 31
5) Amidure de césium 31

II - Etude par spectrométrie infrarouge des amidures alcalins 32

1) Vibrations internes 33
2) Vibrations externes 36
3) Calcul des constantes de force de l'ion NH_2^- 37

Chapitre III - Etude des amidures alcalino-terreux 39

I - Structures des amidures alcalino-terreux 40

1) Amidure de magnésium 40

2) Amidure de calcium 40

a) Structure de la phase α 41

b) Structure de la phase β 41

c) Filiation structurale 45

3) Amidure de strontium 46

4) Amidure de baryum 47

II - Etude par spectrométrie infrarouge des amidures alcalino-terreux 48

1) Amidures de calcium α et β 48

a) Vibrations internes 48

α) Phase α 49
β) Phase β 51

b) Vibrations externes 54

2) Amidures de strontium α et β 55

3) Amidures de magnésium et de baryum 56

4) Calcul des constantes de force de l'ion NH_2^- 57

a) Calcul général 57

b) Etude particulière dans le cas de l'amidure de calcium 57

III - Etude par résonance magnétique nucléaire des amidures de calcium et de strontium 62

1) Résultats expérimentaux 62

2) Interprétation des résultats à basse température 64

3) Interprétation de la variation du second moment en fonction de la température 66

a) Influence de la libration sur le second moment 66

b) Mouvement de réorientation binaire 68

c) Mouvement combiné de libration et de rotation π 69

d) Discussion du mouvement de l'ion NH_2^- 70

Chapitre IV - Etude de quelques amidures à liaison M-N covalente 71

I - Considérations structurales 72

1) Amidoberyllate de potassium 72

2) Amidures de nickel et de chrome 73

3) Amidostannate de potassium 73

II - Etude par spectrométrie infrarouge 75

1) Amidoberyllate de potassium 75

a) Vibrations internes 75

b) Vibrations externes 77

2) Amidure de nickel 78

a) Vibrations internes 78

b) Vibrations externes 78

3) Amidure de chrome 78

a) Vibrations internes 79

b) Vibrations externes 79

4) Amidostannate de potassium 80

a) Vibrations internes 80

b) Vibrations externes 81

5) Calcul des constantes de force de l'ion NH_2^- 81

Chapitre V - Etude de quelques imidures et imidoamidures 83

I - Structures 84

II - Etude par spectrométrie infrarouge 85

1) Etude des imidures obtenus par dégradation thermique des amidures sans composés intermédiaires 85

2) Dégradation thermique des amidures de calcium et de strontium. Imidures de calcium et de strontium 85

3) Calcul des constantes de force de l'ion NH^{2-} 88

Chapitre VI - Etude comparative des constantes de force relatives aux liaisons N-H 90

I - Comparaison des groupements NH_2 et OH_2, NH^- et OH^- 92

II - Comparaison des groupements NH_3, NH_2^- et NH^{2-} 94

III - Influence du pouvoir polarisant du cation sur la constante de force de valence 95

IV - Relations entre les constantes de force et la stabilité thermique des amidures 97

Conclusions 99

Ammoniacates, amidures, imidures et nitrures minéraux constituent des séries de composés parallèles aux hydrates, hydroxydes et oxydes. Une analogie étroite existe en particulier entre les ions NH_2^- et NH^{2-} et leurs homologues isoélectroniques H_2O et OH^-.

Alors que l'étude des composés oxygénés connaissait un essor considérable, les travaux relatifs aux amidures et imidures minéraux sont cependant relativement peu nombreux. Sans doute cette disparité provenait-elle pour une bonne part de l'intérêt pratique des composés oxygénés dont l'industrie des réfractaires ou des composants électroniques par exemple est largement utilisatrice. Mais une raison non moins impérative est la difficulté de préparer et de manipuler les amidures et les imidures, difficulté qui a considérablement entravé bien entendu le développement des études physico-chimiques de ces composés. Ayant maîtrisé les techniques susceptibles de pallier ces inconvénients, il nous a semblé judicieux d'entreprendre une étude systématique des groupements NH_2^- et NH^{2-}, étude qui n'avait jamais été effectuée jusqu'ici.

La spectrométrie infrarouge apparaissait la méthode la plus adaptée à un tel travail. Elle permet en effet d'aborder les problèmes relatifs à la nature des liaisons N - H, problèmes que ne peut résoudre la méthode radiocristallographique qui n'est que très difficilement appli-

cable à l'étude des groupements hydrogénés.

Lorsque nous avons commencé ce travail, très peu de recherches spectroscopiques avaient été entreprises dans ce domaine. En 1956 BRODERSEN et BECKER proposaient une interprétation du spectre d'absorption infrarouge de l'amidobromure de mercure II (1), travail repris et complété l'année suivante par NAKAGAWA, PENLAND, MIZUSHIMA, LANE et QUAGLIANO (2). En 1957 MASON avait effectué l'attribution des vibrations de valence du groupement NH_2^- dans l'amidure de lithium (3). NOVAK et PORTIER publiaient en 1964 une étude relative à l'oxyamidure et au thioamidure d'aluminium (4). Pendant la réalisation de ce travail, NIBLER et PIMENTEL interprétaient la portion du spectre de l'amidure de sodium située entre 4 000 et 1 000 cm^{-1} et calculaient les quatre constantes de force de l'ion NH_2^- (5). Puis BREC, NOVAK et ROUXEL étudiaient les spectres de divers composés aminés et iminés de l'aluminium (6). Enfin récemment JUZA et HADENFELDT préparaient l'amidure d'europium II et précisaient les fréquences de ses bandes d'absorption infrarouge entre 4 000 et 250 cm^{-1} (7).

Les matériaux que nous étions susceptibles de préparer étaient relativement nombreux (tableau I). Nous avons choisi d'étudier en premier lieu les amidures, essentiellement ioniques, de lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, ainsi que de magnésium, calcium, strontium et baryum qui constituaient des séries homogènes, tant par leur structure que par la nature des liaisons (8, 9). Ce travail a été suivi de l'étude de quelques autres amidures dans lesquels les liaisons métal - azote présentent un caractère covalent beaucoup plus marqué : l'amidoberyllate de potassium, l'amidure de nickel, l'amidure de chrome et l'amidostannate de potassium. Notre étude a également porté sur les imidures de lithium, de calcium, de strontium et de baryum. Nous étions alors en possession de données spectroscopiques pour des composés dont le rayon cationique variait de 0,35 à 1,67 Å, le degré d'oxydation du cation variant lui-même de 1 à 4. Il était tentant dans ces conditions de relier les données spectroscopiques aux structures et à la

Tableau I

Périodes	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0
1																		
2	Li	*Be											B					
3	Na	Mg											*Al					
4	K	Ca		Ti	*V	Cr			Co	Ni		Zn	*Ga	Ge	As			
5	Rb	Sr									Ag			*Sn				
6	Cs	Ba	La (1)									*Hg		Pb				
7			Th															

(1) lanthanides Eu

Amidure

Imidure

*Amidure double

Amidures, imidures et amidures doubles minéraux.

stabilité thermique des composés étudiés.

Une étude par résonance magnétique nucléaire des amidures de calcium et de strontium a permis de préciser l'ensemble des vibrations du groupement NH_2^- tout au moins dans ce cas particulier.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES DE CALCUL

I - PREPARATION DES COMPOSES ETUDIES

1) Techniques générales

Deux méthodes sont généralement utilisées pour la préparation des amidures :

- Action sur un métal de l'ammoniac liquide ou gazeux
- Réaction de double décomposition au sein de l'ammoniac liquide d'un amidure alcalin et d'un sel de l'élément dont on désire préparer l'amidure.

Nous avons utilisé divers types d'appareillage suivant les conditions de température et de pression auxquelles nous opérions.

a) Action de l'ammoniac liquide sur un métal à - 40°C

L'appareil utilisé pour de telles réactions est schématisé à la figure 1. Il a été mis au point en collaboration avec PORTIER (10).

Le métal est placé dans le tube C sur une plaque de verre fritté F le catalyseur étant placé le cas échéant dans le tube B. Le vide ayant été établi dans l'ensemble de l'appareil, le robinet R_2 est fermé, une certaine quantité d'ammoniac est condensée et séchée sur sodium dans le tube A qui est refroidi par un mélange carboglace-acétone.

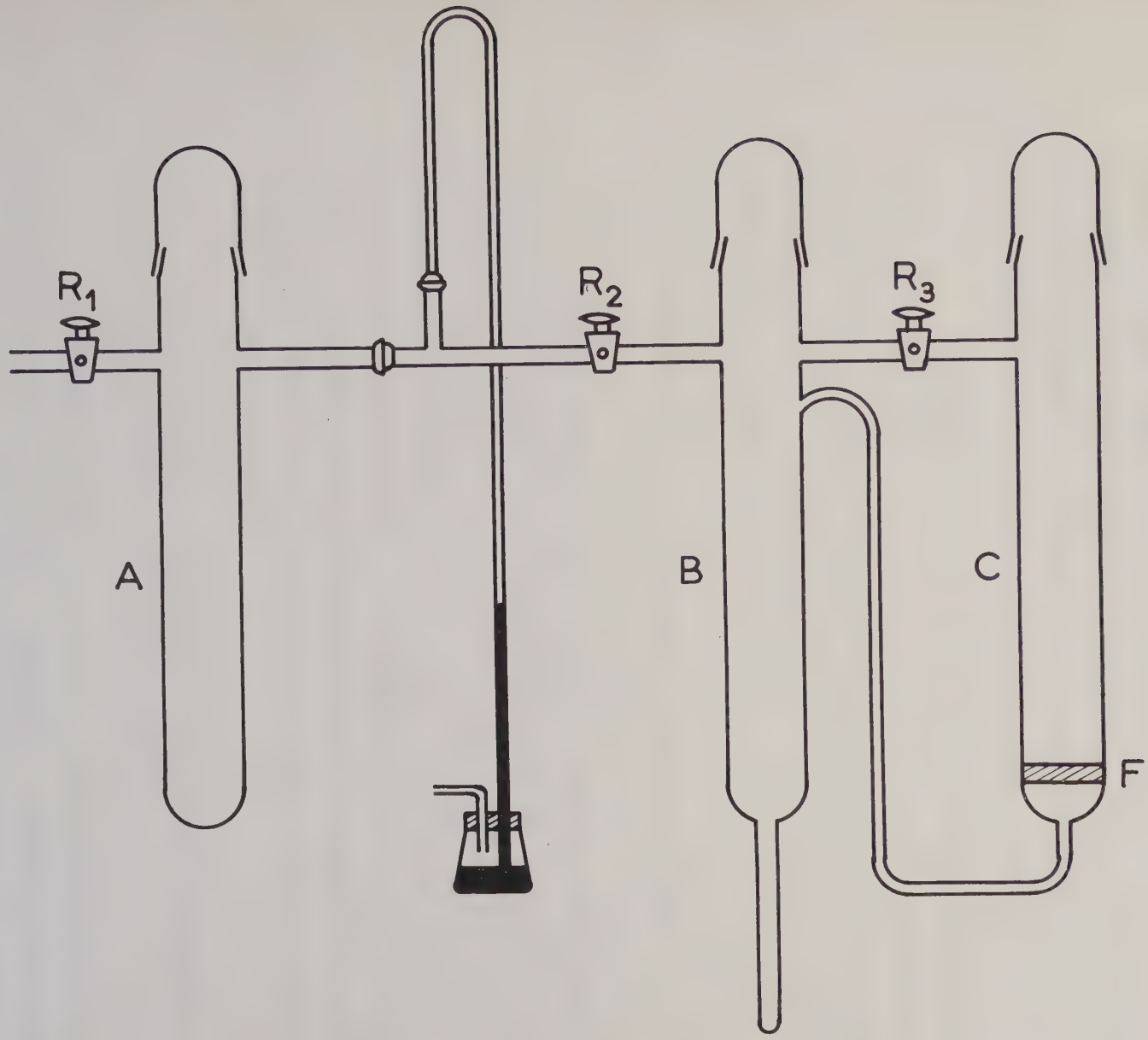


Fig. 1

Le robinet R_2 est alors ouvert et le bain réfrigérant déplacé de A en C, de sorte que l'ammoniac est condensé sur le métal réactionnel. Le robinet R_3 fermé, le tube B est réfrigéré à son tour, alors que le tube C se réchauffe graduellement ; la dépression ainsi créée entraîne le passage de la solution de l'amidure dans l'ammoniac de C en B, laissant sur la plaque de verre fritté F les impuretés insolubles.

En fin de réaction, après distillation de l'ammoniac et séchage sous vide pendant plusieurs heures à 20°C du produit formé, la partie rétrécie placée à la base du tube B contenant l'amidure est scellée au chalumeau. Le tube ainsi récupéré est ouvert en boîte sèche sous atmosphère d'argon.

b) Réactions à 25°C au sein de l'ammoniac liquide

La méthode la plus souvent utilisée pour effectuer de telles réactions est celle du tube scellé de verre Pyrex ; nous l'avons rapidement abandonnée. Les réactions donnent souvent lieu en effet à un dégagement d'hydrogène. Les pressions atteintes sont parfois considérables et peuvent provoquer une explosion d'autant plus dangereuse qu'elle est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Par ailleurs, l'ouverture de ces tubes, nécessitant l'emploi d'un chalumeau, ne peut s'effectuer en boîte sèche.

Pour pallier ces difficultés nous avons construit au laboratoire l'appareil schématisé à la figure 2.

Réalisé en acier inoxydable, son étanchéité est assurée par un joint torique, écrasé entre deux flasques serrées l'une contre l'autre par six écrous. La pression interne est suivie grâce à un manomètre gradué de 0 à 25 bars. Une vanne à aiguille permet la mise en relation de l'ensemble avec le milieu extérieur. Dans la bombe est placé un creuset en or qui épouse parfaitement les parois de l'appareil et évite ainsi la contamination des produits par le fer susceptible de perturber

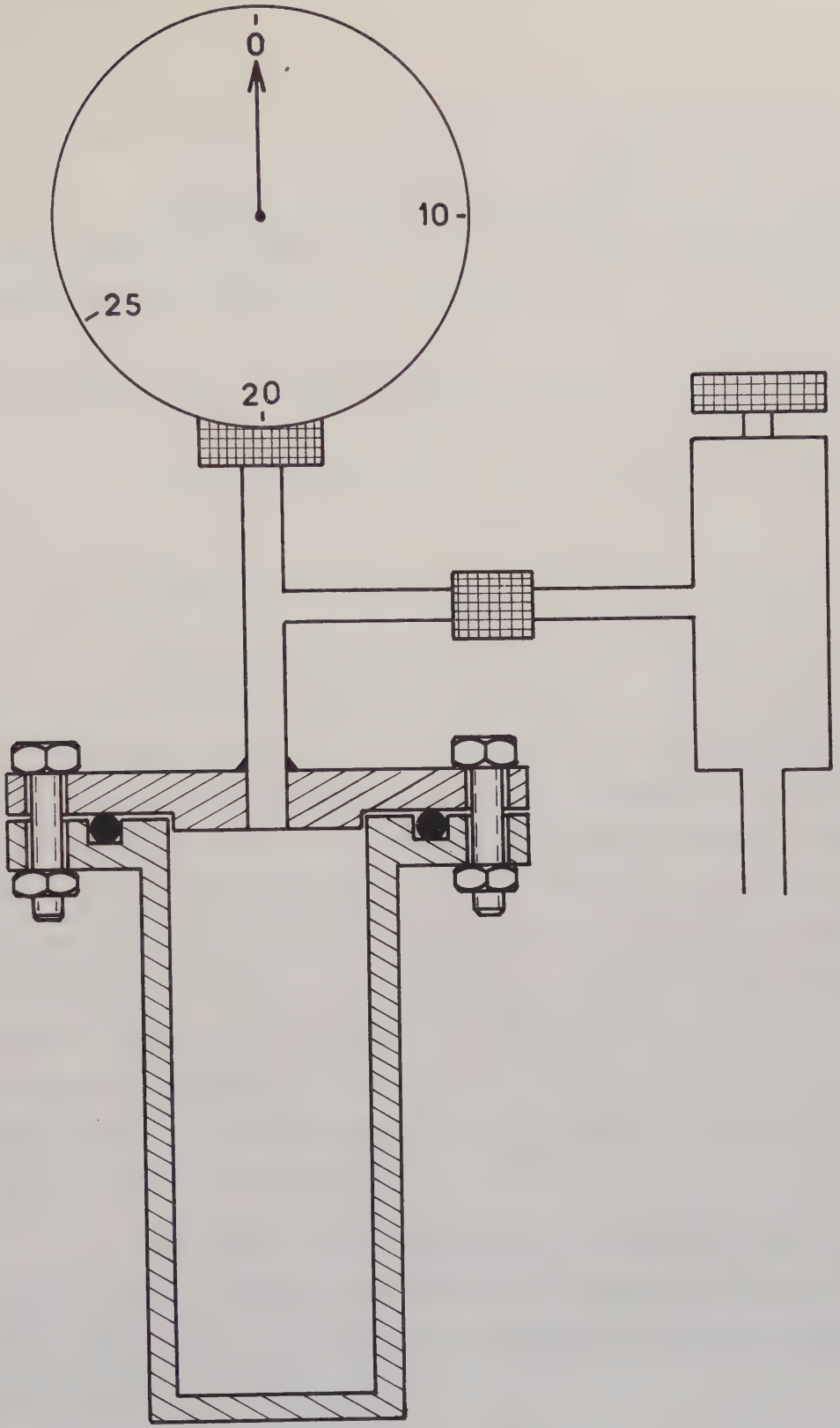


Fig. 2

par exemple les mesures de résonance magnétique nucléaire.

En fin de réaction l'ammoniaç est évacué, la vanne à aiguille permettant d'en régler facilement le débit ; le produit formé est séché sous vide, puis récupéré en boîte sèche

c) Réactions utilisant l'ammoniac gazeux

α) Réactions réalisées au-delà de 25°C

L'appareil utilisé est schématisé à la figure 3.

Le tube laboratoire est en acier inoxydable, un four mobile est susceptible de se déplacer le long du tube. Celui-ci est relié à un manomètre à mercure. Un robinet à trois voies permet de faire le vide dans le tube laboratoire ou au contraire de le placer sous atmosphère d'azote ou d'ammoniac. La nacelle est remplie en boîte à gants puis placée dans le porte-nacelle. Celui-ci, balayé par un courant d'azote très rapide, est alors adapté au tube laboratoire, dans lequel on établit le vide. La nacelle est mise en place au milieu du tube laboratoire grâce à un aimant. Après séchage sur sodium l'ammoniac est stocké dans une bombe semblable à celle décrite précédemment, avant introduction dans l'appareil. Son débit est contrôlé à l'aide du manomètre à mercure jouant le rôle de barboteur.

La même série d'opérations, mais dans l'ordre inverse, est effectuée pour récupérer les produits de réactions. Grâce aux précautions prises ceux-ci ne sont donc pratiquement jamais en contact avec l'atmosphère.

β) Réactions réalisées à température inférieure à 25°C

L'appareil utilisé pour ces réactions est schématisé à la figure 4. Le métal devant réagir avec l'ammoniac est placé dans le tube en

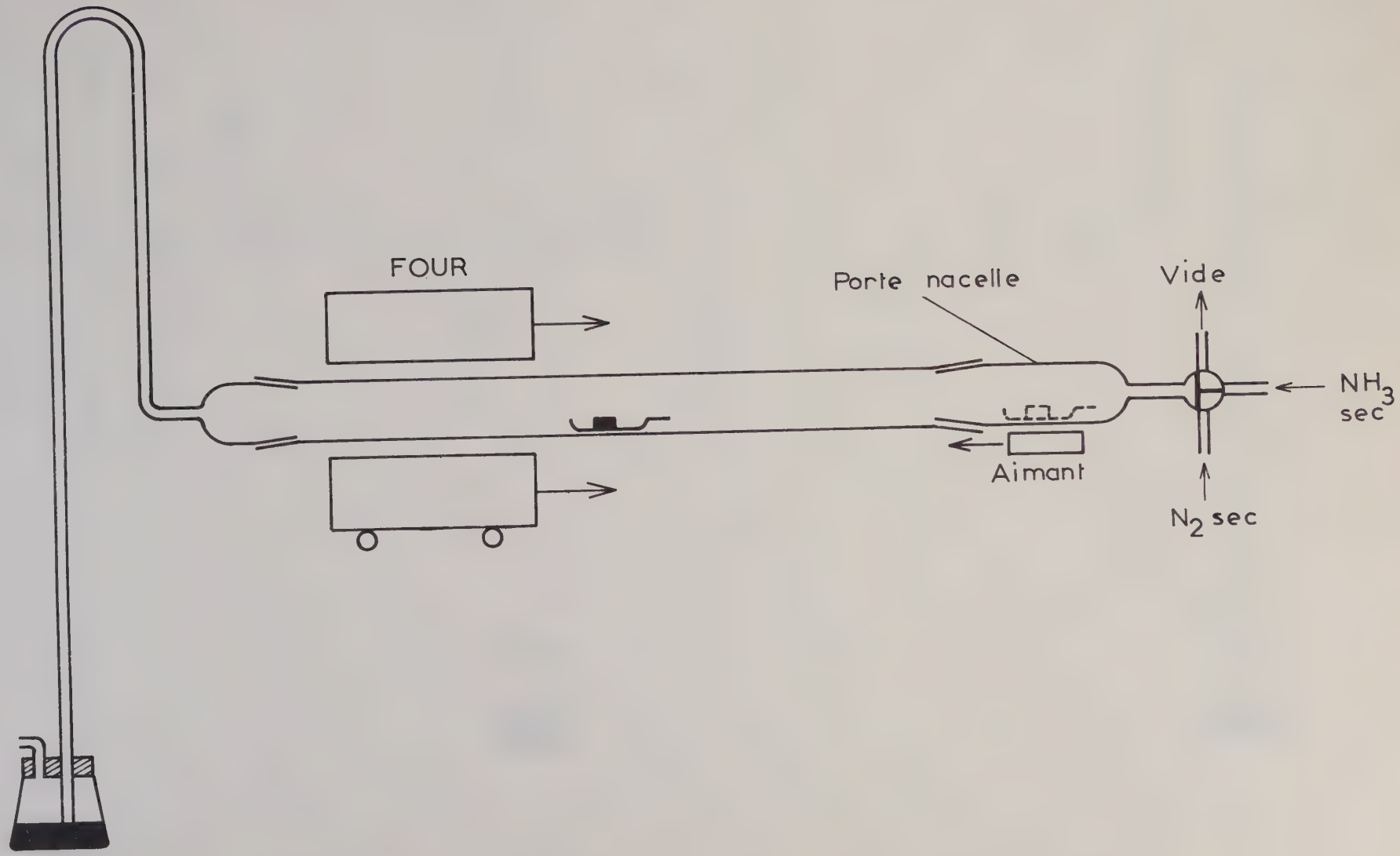


Fig. 3

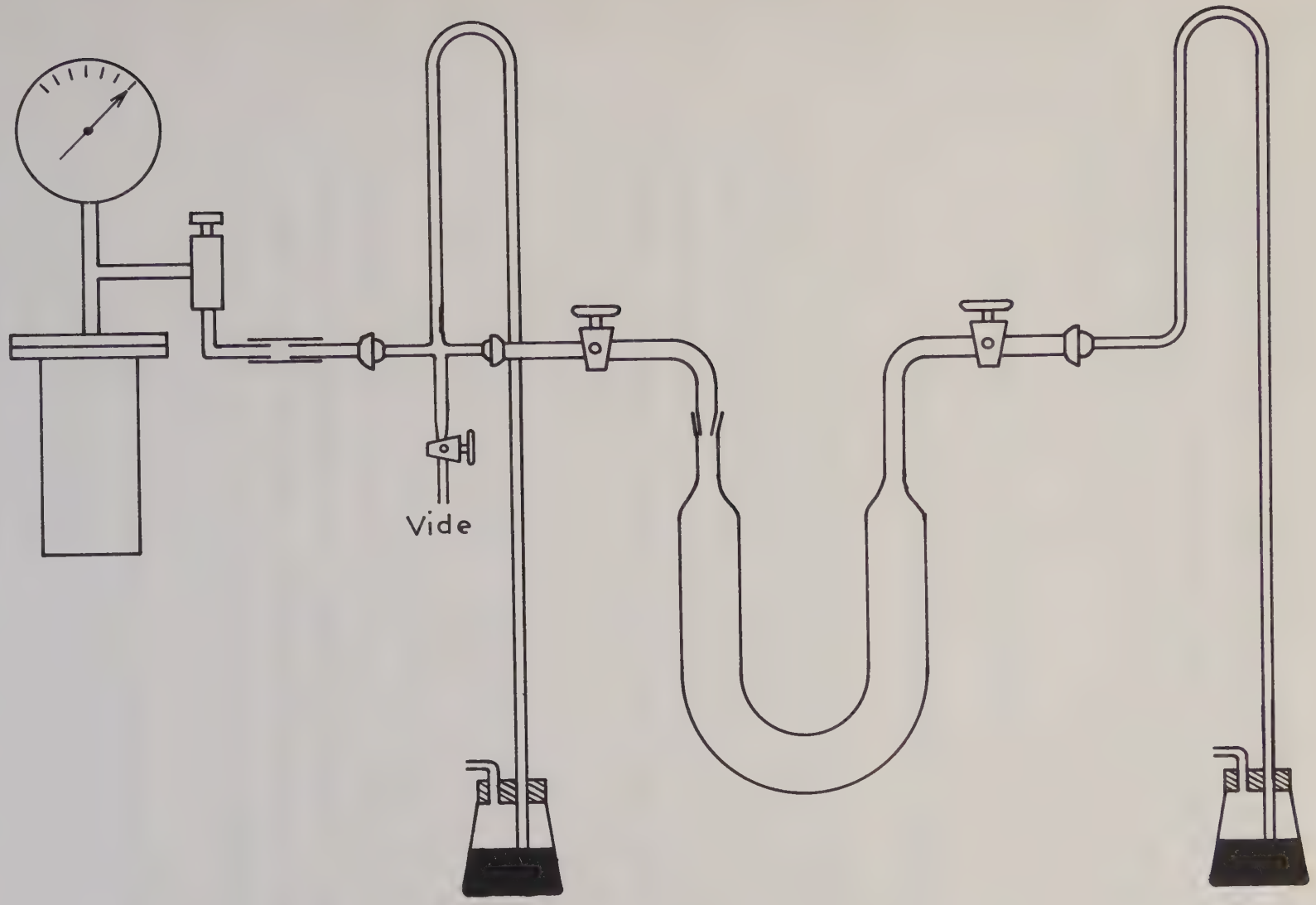


Fig. 4

U qui est refroidi par immersion dans un bain d'alcool dont la température est régulée par un cryostat. Un courant de gaz ammoniac desséché sur sodium parcourt constamment le tube, son débit est contrôlé par un barboteur à mercure. Les produits de réaction sont récupérés en boîte sèche.

d) Filtrations dans l'ammoniac liquide

α) Filtrations réalisées à température inférieure à -40°C

Ces filtrations qui avaient pour but de séparer dans un mélange une phase soluble d'une phase insoluble dans l'ammoniac liquide ont été effectuées dans l'appareil précédemment décrit à la figure 1. Plusieurs filtrations successives sont généralement effectuées. L'ammoniac, après chaque filtration, est distillé de la partie B vers la partie C de l'appareil.

β) Filtrations réalisées sous pression

Pour des produits peu solubles à basse température dans l'ammoniac, il est nécessaire d'effectuer la filtration à température ambiante, donc sous pression. L'appareil utilisé pour ces filtrations est schématisé à la figure 5. Réalisé en verre Pyrex de forte épaisseur, il est muni d'un robinet à pression. Les rodages sphériques sont maintenus par des pinces appropriées.

Les produits destinés à la séparation sont placés dans le tube A. L'ammoniac liquide, desséché sur sodium, y est alors condensé. Le robinet à pression étant fermé on laisse l'ensemble se réchauffer à la température ambiante. L'appareil est alors retourné de 120°, la solution coule vers le tube B , la fraction insoluble du mélange se déposant sur la plaque de verre fritté F . La filtration peut naturellement être accélérée par refroidissement de la partie B de l'appareil.

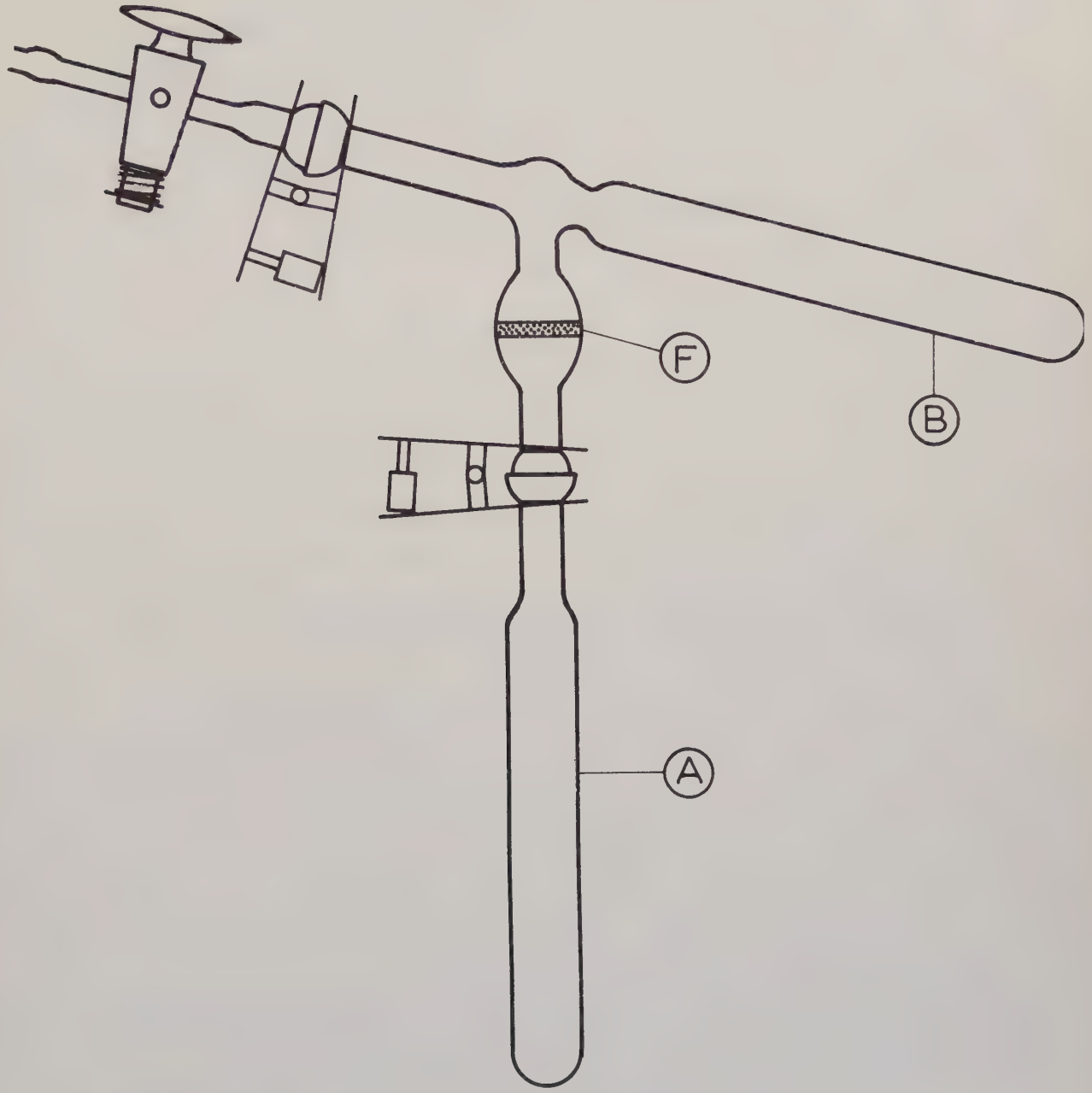


Fig. 5

Comme à l'aide de l'appareil précédent, plusieurs filtrations successives peuvent être effectuées, l'ammoniac liquide étant redistillé de B vers A après chaque filtration.

2) Préparation de l'ammoniac deutérié

La préparation des amidures deutériés exigeant une quantité importante de ND_3 nous avons été amené à réaliser une unité de préparation de ce composé (11).

Nous avons utilisé l'action de l'eau lourde sur le nitrure de magnésium (12, 13, 14, 15)

$$Mg_3N_2 + 6\ D_2O \longrightarrow 2\ \overrightarrow{ND_3} + 3\ Mg(OD)_2 \qquad [1]$$

a) Mode opératoire

Essais préliminaires :

Quelques essais préliminaires nous ont permis de faire les constatations suivantes :

- La réaction d'hydrolyse du nitrure de magnésium [1] est extrêmement vive. Elle s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur qui provoque l'évaporation de l'eau lourde utilisée. Celle-ci est partiellement entraînée par l'ammoniac deutérié formé.

- Par ailleurs, l'hydroxyde deutérié de magnésium qui prend naissance dans la réaction fixe une grande quantité d'eau lourde

$$Mg(OD)_2 + n\ D_2O \longrightarrow Mg(OD)_2,\ n\ D_2O$$

Cette réaction secondaire diminue fortement le rendement de la réaction.

Nous avons donc été amené à élaborer un appareillage sus-

ceptible de pallier ces deux inconvénients.

Appareil :

L'appareil utilisé est schématisé à la figure 6. Il est réalisé entièrement en verre Pyrex.

Produits de départ :

Nous avons utilisé l'eau lourde fournie par le C. E. A. Elle possède un titre en D_2O de 99,75%.

Le nitrure de magnésium est un produit Prolabo R. P. Il contient une faible quantité d'oxyde de magnésium. Cependant, l'expérience a montré que cette impureté n'avait pas d'influence sur la pureté de l'ammoniac deutérié obtenu, nous nous sommesdonc abstenu de purifier le nitrure utilisé.

Description de la réaction :

Les manipulations effectuées sont schématisées au tableau II. Le ballon C contient au départ le nitrure de magnésium utilisé. La rotation de ce ballon permet de faire tomber le nitrure par petites fractions dans le réacteur A. L'eau lourde est placée initialement dans le réservoir B. Le robinet R_1 permet de faire tomber D_2O goutte à goutte sur le nitrure. La réaction démarre immédiatement. Une agitation énergique est nécessaire pour éviter la prise en masse du produit d'hydrolyse. ND_3 formé et la vapeur d'eau lourde entraînée traversent alors le réfrigérant D dans lequel s'effectue une circulation d'alcool à - 40°C grâce à un cryostat et une pompe. La majeure partie de l'eau lourde est ainsi retenue. L'ammoniac passe ensuite à travers une colonne montante H_1 et une colonne descendante H_2 contenant du nitrure de magnésium. Ces deux colonnes sont équipées de dérivations permettant de pallier une éventuelle obstruction. L'ammoniac arrivant au piège E ne contient plus qu'un très faible pourcentage en eau. Il y est condensé à - 60°C. Lorsque plusieurs centimètres cube d'ammoniac lourd ont été liquéfiés, on pro-

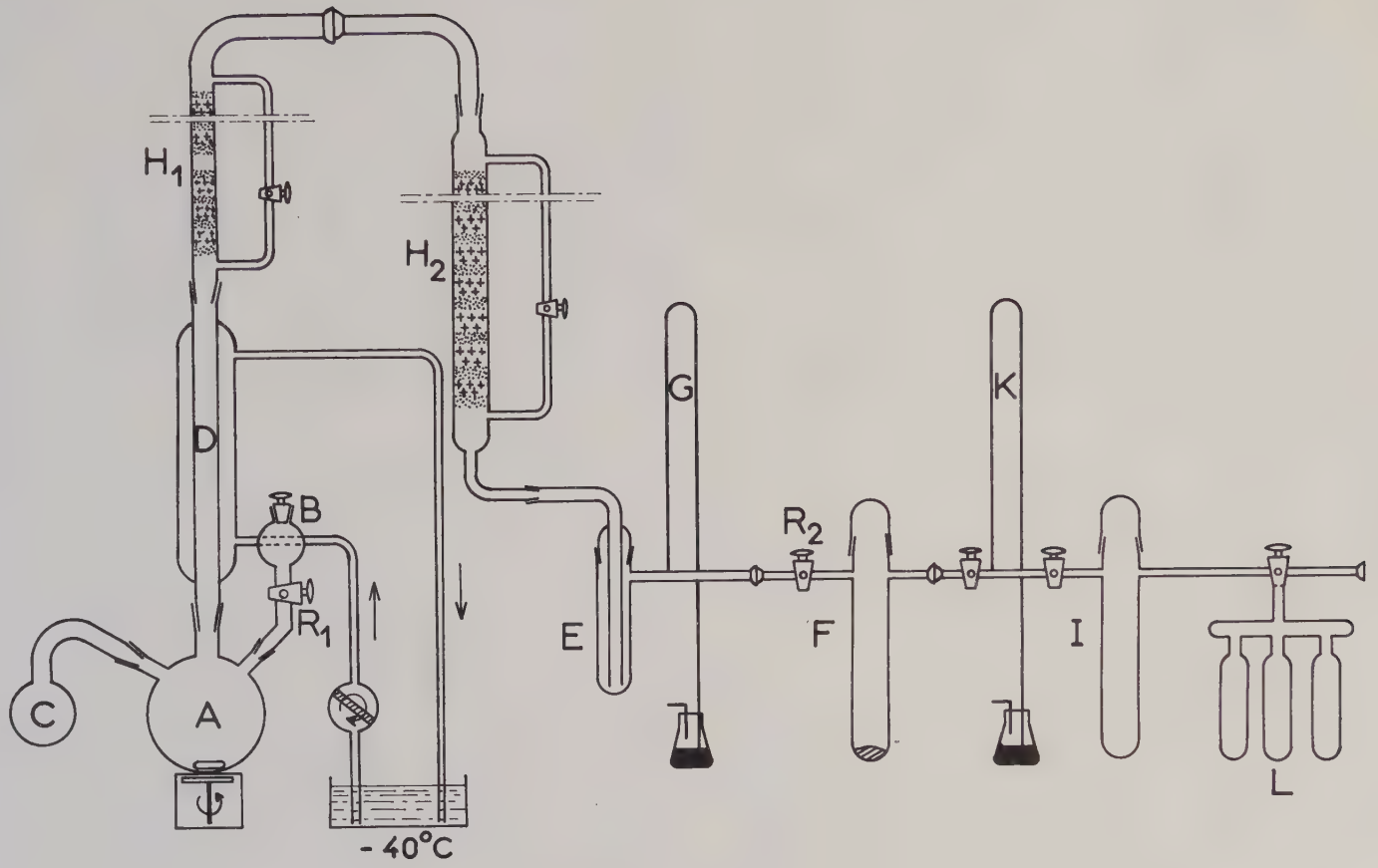


Fig. 6

Tableau II

OPERATION	BUT
$Mg_3N_2 + D_2O$	Fabrication
Passage du mélange $ND_3 + D_2O$ sur Mg_3N_2	Fabrication et Dessication
Liquéfaction Distillation	Dessication
Liquéfaction Contact avec Na	Dessication
Distillation Liquéfaction	Stockage

cède à leur distillation jusqu'au piège F. On ne distille que 90% environ en volume des quantités de ND_3 condensées en E, de sorte qu'en F l'ammoniac est pratiquement pur. Les dernières fractions d'eau sont éliminées grâce à des fils de sodium placés dans le piège F. Cette série d'opérations est contrôlée par le manomètre à mercure G qui peut éventuellement, en cas de surpression, jouer le rôle de soupape. Après stockage à -80°C dans le piège I, l'ammoniac est introduit dans la série d'ampoules L. Cette opération est contrôlée à l'aide du manomètre K. Après solidification de l'ammoniac à la température de l'azote liquide les ampoules sont scellées au chalumeau.

Rendements réactionnels :

En raison de l'entraînement partiel de la vapeur d'eau lourde par l'ammoniac et de la formation du gel de magnésie, le rendement de la transformation $3\ D_2O \longrightarrow ND_3$ n'est que de 50% environ par rapport à l'eau lourde utilisée.

Le dispositif employé permet cependant la récupération de l'eau lourde qui n'a pas réagi. Le robinet R_2 étant fermé, on arrête la circulation d'alcool du réfrigérant D, tandis que le réacteur A est chauffé aux environs de 300°C. L'eau lourde contenue dans le gel de magnésie vient se condenser en F, après passage dans les colonnes de nitrure de magnésium. Le liquide recueilli est une solution concentrée d'ammoniac deutérié dans l'eau. Il est placé dans l'ampoule B et peut servir ainsi à une nouvelle préparation.

Cette dernière opération augmente considérablement le rendement de la réaction qui est alors voisin de 90%. 100 g d'eau lourde permettent de préparer 26 ou 27 g d'ammoniac deutérié.

b) Pureté de l'ammoniac obtenu

La détermination du taux isotopique a été réalisée par COR-

SET, GUILLERMET et LASCOMBE par spectrométrie infrarouge avec utilisation de la bande de déformation à 1 462 cm^{-1} ; celle-ci est en effet bien isolée dans le spectre et son intensité est proportionnelle au taux isotopique (16). Cette étude montre que la pureté de l'ammoniac deutérié obtenu est de l'ordre de 98%. Ce taux isotopique est donc relativement voisin de celui de l'eau lourde utilisée. Il convient parfaitement aux études spectrométriques ultérieures.

3) Préparation des amidures alcalins

Les amidures de lithium, sodium et potassium ont été préparés à - 40°C par action de l'ammoniac liquide anhydre sur les métaux alcalins préalablement purifiés. Pour le lithium et le sodium la réaction était catalysée par le nitrate ferrique ; pour le potassium le catalyseur était le fer métallique (17, 18, 19). La réaction en présence de catalyseur est assez rapide à - 40°C. Après quelques heures de réaction la couleur bleue de la solution, caractéristique de la présence en solution de métal alcalin disparaît, la solution devient incolore par suite de la formation des ions NH_2^-.

Dans le cas de $NaNH_2$ et de $LiNH_2$ ce mode de préparation nous a paru préférable à l'action du gaz ammoniac sur le métal fondu préconisée par KLUSIUS et EFFENBERGER (20). L'expérience montre que ce dernier procédé entraîne en effet la formation simultanée d'hydrure.

L'action sur les éléments alcalins de l'ammoniac liquide à 25°C sous pression conduit également à la formation des amidures correspondants. C'est cette méthode que nous avons utilisée en fait pour la préparation des amidures de rubidium et de césium (21). A - 40°C ces deux éléments ne réagissent pas en effet sur l'ammoniac liquide. La réaction qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène est très lente ;

$$Rb + NH_3 \longrightarrow RbNH_2 + 1/2\ H_2\uparrow$$

$$Cs + NH_3 \longrightarrow CsNH_2 + 1/2\ H_2\uparrow$$

Cette méthode a été retenue de préférence à l'action du gaz ammoniac sur le métal préalablement chauffé, méthode plus difficile à mettre en œuvre expérimentalement (22, 23).

4) Préparation des amidures alcalino-terreux

a) Préparation de l'amidure de magnésium

La magnésium est insoluble dans l'ammoniac liquide et l'ammoniac gazeux l'attaque à haute température avec formation de nitrure. Mais il réagit lentement avec les sels des métaux alcalins (halogénures ou cyanures par exemple) au sein de l'ammoniac liquide pour former l'amidure (24).

Nous avons mis en œuvre l'action dans l'ammoniac liquide a - 40°C de NaI anhydre sur le magnésium en poudre. Les réactions obtenues sont les suivantes :

$$2\ NaI + Mg \longrightarrow MgI_2 + 2\ Na$$

$$2\ Na + 2\ NH_3 \longrightarrow 2\ NaNH_2 + H_2\uparrow$$

$$2\ NaNH_2 + MgI_2 \longrightarrow Mg(NH_2)_2 + 2\ NaI$$

Après quelques heures de réaction, la solution au départ incolore prend la coloration bleue caractéristique de la solvation du sodium. Après vingt jours de réaction la solution est de nouveau incolore. L'étude radiocristallographique du produit solide obtenu met en évidence les raies de l'iodure de sodium, qu'il est alors nécessaire d'éliminer par filtration dans l'ammoniac liquide à - 40°C. Après dix filtrations une étude radiocristallographique de la phase insoluble dans NH_3 montre qu'elle est amorphe aux rayons X. L'analyse chimique mon-

tre qu'elle correspond effectivement à un amidure de magnésium $Mg(NH_2)_2$.

b) Préparation de l'amidure de calcium

Nous avons préparé l'amidure de calcium $Ca(NH_2)_2$ par action sur le calcium métallique de l'ammoniac gazeux d'une part et de l'ammoniac liquide d'autre part (25, 26).

Comme nous le verrons au chapitre III, ces deux procédés conduisent en fait à deux variétés allotropiques différentes.

α) Action du gaz ammoniac sur le calcium

Chauffé dans un courant de gaz ammoniac anhydre, le calcium donne un mélange d'amidure et d'hydrure avec une proportion d'hydrure d'autant plus importante que la température est plus élevée. Mais lorsqu'on opère aux environs de 0°C, il y a formation d'ammoniacate de calcium de couleur mordorée. La réaction s'écrit :

$$Ca + 6\,NH_3 \longrightarrow Ca(NH_3)_6$$

L'ammoniacate se décompose dès la température ordinaire en donnant l'amidure de calcium avec libération d'ammoniac et d'hydrogène :

$$Ca(NH_3)_6 \longrightarrow Ca(NH_2)_2 + 4\,NH_3\uparrow + H_2\uparrow$$

A 25°C la réaction est très longue, à 50°C elle se prolonge une quinzaine de jours.

β) Action de l'ammoniac liquide sur le calcium

L'ammoniac liquide ne réagit pas à -40°C sur le calcium, mais en opérant à température ambiante sous pression une réaction se

produit selon le schéma suivant :

$$Ca + 2\,NH_3 \longrightarrow Ca(NH_2)_2 + H_2\uparrow$$

La réaction qui est assez rapide (24 heures pour un gramme de calcium mis en œuvre) est contrôlée par l'augmentation de pression due au dégagement d'hydrogène. La fin de la réaction est marquée par la stabilisation de la pression.

c) Préparation de l'amidure de strontium

Nous avons préparé l'amidure de strontium $Sr(NH_2)_2$ par deux méthodes voisines des précédentes:décomposition à 60°C de l'ammoniacate $Sr(NH_3)_6$ obtenu par action à - 25°C du gaz ammoniac sur le strontium métallique d'une part, action à + 25°C de l'ammoniac liquide sur le métal d'autre part (27, 28, 29).

Comme pour le calcium les deux méthodes utilisées entraînent la formation de deux variétés allotropiques.

d) Préparation de l'amidure de baryum

Le baryum est soluble dans l'ammoniac liquide à - 40°C. Il se forme un ammoniacate de baryum, cependant après distillation du solvant il reste principalement du baryum métallique (30, 31, 32). Mais à 20°C sous pression nous observons la formation rapide d'amidure $Ba(NH_2)_2$.

Nous avons également mis en œuvre l'action de l'ammoniac gazeux sur le métal à 340°C, température à laquelle l'amidure formé est fondu. A cette température il n'y a pas en effet formation d'hydrure, la réaction est rapide (33).

Le tableau III résume les méthodes de préparation utilisées pour l'obtention des amidures alcalins et alcalino-terreux étudiés.

Tableau III

t°C	Action sur le métal de l'ammoniac gazeux	Action sur le métal de l'ammoniac liquide
- 40°		$LiNH_2$ $NaNH_2$ KNH_2 $Mg(NH_2)_2$
- 20° < t < 0°	$Ca(NH_2)_2$ β $Sr(NH_2)_2$ β + α	
+ 20°		$RbNH_2$ $CsNH_2$ $Ca(NH_2)_2$ α $Sr(NH_2)_2$ α $Ba(NH_2)_2$
+ 340°	$Ba(NH_2)_2$	

Préparation des amidures alcalins et alcalino-terreux

5) Préparation d'amidures à liaison M - N covalente

a) Préparation de l'amidobéryllate de potassium

BERGSTROM signalait la formation d'un amidobéryllate de potassium $KBe(NH_2)_3$ par action du béryllium métallique sur l'amidure de potassium en excès au sein de l'ammoniac liquide à - 40°C (34).

Nous avons fait réagir le potassium métallique sur un excès de béryllium dans l'ammoniac liquide à 25°C. Il se produit un important dégagement d'hydrogène. Le béryllium métallique étant sans action sur l'ammoniac liquide, même à 25°C, on peut envisager le processus réactionnel suivant :

$$6\,K + 6\,NH_3 \longrightarrow 6\,KNH_2 + 3\,H_2\uparrow$$

$$Be + 2\,KNH_2 \longrightarrow Be(NH_2)_2 + 2\,K$$

$$KNH_2 + Be(NH_2)_2 \longrightarrow KBe(NH_2)_3$$

L'expérience montre qu'il est impossible d'isoler l'amidure de béryllium. L'amidobéryllate formé étant très soluble, il est aisément séparé de l'excès de béryllium par filtration dans l'ammoniac liquide à - 40°C.

b) Préparation de l'amidure de nickel

L'amidure de nickel $Ni(NH_2)_2$ se forme à l'état de précipité rouge floculé lorsqu'on fait réagir un amidure alcalin sur le thiocyanate de nickel dissous dans l'ammoniac liquide (35).

Nous avons effectué cette réaction à 25°C en utilisant l'amidure de potassium :

$$Ni(SCN)_2 + 2\,KNH_2 \longrightarrow Ni(NH_2)_2 + 2\,KSCN$$

La séparation de l'amidure et du thiocyanate de potassium

s'effectue par filtration à - 40°C dans l'ammoniac liquide qui ne solubilise pas l'amidure.

Nous n'avons pu vérifier la formation du diammoniacate $Ni(NH_2)_2, 2\ NH_3$ qui se formerait par action de l'amidure de potassium sur certains sels de nickel dans l'ammoniac liquide (36).

c) Préparation de l'amidure de chrome

L'amidure de chrome $Cr(NH_2)_3$ se forme par action au sein de l'ammoniac liquide du nitrate de chrome III-hexammine sur l'amidure de potassium (37). Le nitrate de chrome III-hexammine a été préparé par action de l'acide nitrique sur le chlorure correspondant. Ce dernier provenait de l'action de l'ammoniac liquide en milieu basique sur $CrCl_3$ (38). Le chlorure de chrome était lui-même obtenu par action du tétrachlorure CCl_4 sur l'oxyde Cr_2O_3. La suite des réactions peut s'écrire :

$$Cr_2O_3 + 3CCl_4 \longrightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ COCl_2$$

$$CrCl_3 + 6\ NH_3 \longrightarrow [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3\ HNO_3 \longrightarrow [Cr(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3\ HCl$$

$$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3\ KNH_2 \longrightarrow Cr(NH_2)_3 + 3\ KNO_3 + 6\ NH_3$$

Le nitrate de potassium formé au cours de la réaction est séparé de l'amidure insoluble par action de l'ammoniac liquide à 25°C.

d) Préparation de l'amidostannate de potassium

Le tétraphénylétain $Sn(C_6H_5)_4$ réagit au sein de l'ammoniac liquide sur l'amidure de potassium (39).

$$Sn(C_6H_5)_4 + 4\ NH_3 + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_2Sn(NH_2)_6 + 4\ C_6H_6$$

La réaction est rapide à 25°C sous pression dans l'ammo-

niac liquide. Le benzène formé au cours de la réaction est éliminé par évaporation sous vide. De très nombreux lavages par l'ammoniac liquide sous pression sont nécessaires pour obtenir un produit exempt d'impuretés.

6) Préparation des imidures et imidoamidures

a) Préparation de l'imidure de lithium

Le seul imidure alcalin connu est celui de lithium. GUNTZ et BENOIT obtinrent Li_2NH en chauffant sous vide vers 450°C l'amidure $LiNH_2$ (33). La pyrolyse des amidures de sodium et de potassium conduit directement au nitrure correspondant sans passage par un imidure.

b) Préparation des imidures alcalino-terreux

JUZA pensait avoir préparé l'imidure de calcium en chauffant pendant plusieurs jours l'amidure $Ca(NH_2)_2$ à 400°C (26). Il ne nous a pas été possible de confirmer ce résultat. En chauffant l'amidure de calcium sous atmosphère inerte, dans un domaine de température s'étendant de 350 à 450°C, et pour des durées allant jusqu'à 45 jours, nous n'avons pas obtenu l'imidure, mais un produit de décomposition de formule intermédiaire entre celles de l'imidure et de l'amidure. Nous reviendrons sur ce point lors de l'étude par spectrométrie infrarouge. Au-delà de 450°C, il y a formation de nitrure.

Par pyrolyse de l'amidure sous vide à 400°C, nous observons effectivement la formation d'imidure, mais celui-ci est toujours mélangé au nitrure.

Sous atmosphère inerte à 450°C une décomposition lente de l'amidure de strontium se produit. Après 200 heures de chauffe, le produit obtenu est l'imidure SrNH souillé de nitrure.

L'amidure de baryum est stable à sa température de fusion

dans un courant de gaz ammoniac, mais si on le chauffe sous vide, on constate dès 340°C un dégagement de gaz ammoniac et la formation d'imidure (33).

7) Méthodes analytiques

Dans les amidures et imidures précédents, l'azote a été dosé par la méthode de Kjeldhal. Les éléments alcalins ont été analysés par spectrométrie de flamme, les alcalino-terreux et le nickel par complexométrie, le chrome par oxydo-réduction. L'étain a été titré sous forme de cassitérite SnO_2.

Les réactions de synthèse des amidures de nickel et de chrome étaient lentes et parfois incomplètes. Pour l'amidure de chrome en particulier nous n'avons pu le séparer d'une faible quantité du nitrate de chrome III - hexammine utilisé comme produit de départ. Le degré de pureté de ces deux composés restait cependant supérieur à 95%, il dépassait 98% pour tous les autres composés étudiés. Les impuretés principales étaient l'hydroxyde correspondant et, comme nous le montrera l'étude par résonance magnétique nucléaire des amidures de calcium et de strontium, une faible quantité de NH_3 adsorbé.

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MESURES EFFECTUEES

Les produits étudiés réagissant avec la vapeur d'eau atmosphérique qui les hydrolyse, les échantillons utilisés pour les mesures d'absorption infrarouge, de résonance magnétique nucléaire ou de diffraction X ont donc été préparés sous argon dans une enceinte préalablement desséchée sous vide secondaire.

Une cellule étanche permettait d'enregistrer les spectres d'absorption infrarouge à l'abri de l'humidité atmosphérique. Les spectres ont été établis à partir de suspensions d'amidures et d'imidures solides dans le nujol, le fluorolube ou l'hexachlorobutadiène suivant le domaine spectral que nous désirions explorer.

Les mesures ont été effectuées à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 521 et 225.

Les faces étaient en chlorure de sodium pour le domaine compris entre 4000 et 800 cm^{-1}, en bromoiodure de thalium pour celui qui s'étend de 900 à 300 cm^{-1} et en polythène pour la région qui va de 400 à 200 cm^{-1}.

Lesspectres des composés refroidis à la température de l'azote liquide ont été étudiés à l'aide d'une cellule basse température de type classique (40). Les spectres de KNH_2 et $RbNH_2$ à 150°C ont été obtenus à l'aide d'une cellule chauffante Perkin-Elmer.

Les attributions ont été faites par comparaison des spectres infrarouges des amidures et de leurs homologues deutériés et partiellement deutériés.

Les études radiocristallographiques ont été effectuées à l'aide de spectres de poudre Debye-Scherrer. Les échantillons étaient contenus dans des capillaires scellés en verre de Lindemann.

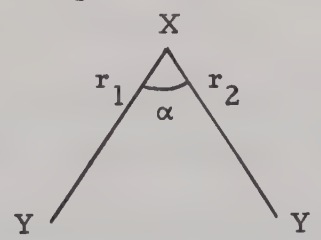
Les échantillons destinés aux études de résonance magnétique nucléaire étaient placés dans des ampoules de verre Pyrex scellées.

III - CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES GROUPEMENTS NH_2^- ET NH^{2-}

1) Groupement NH_2^-

Nous supposerons dans ce chapitre le groupement XY_2 isolé du reste du réseau et mécaniquement stable.

Au cours de la vibration du groupement XY_2, les mouvements des atomes X et Y peuvent être décrits à l'aide de trois coordonnées internes exprimant les variations Δr_1 et Δr_2 des distances X - Y et la variation $\Delta\alpha$ de l'angle Y - X - Y.



Dans l'hypothèse d'un champ de forces de valence harmonique, c'est-à-dire correspondant à des mouvements de faible amplitude au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle du groupement s'écrit en coordonnées internes :

$$2V = k_r \Delta r_1^2 + k_r \Delta r_2^2 + 2k_{rr} \Delta r_1 \Delta r_2 + k_\alpha \Delta_\alpha^2 + 2k_{r\alpha} (\Delta r_1 + \Delta r_2) \Delta_\alpha$$

k_r étant la constante de force des liaisons X - Y, k_α la constante de force angulaire, $k_{\ldots}$ la constante d'interaction des deux vibra-

teurs X - Y et $k_{r\alpha}$ la constante d'interaction liaison-angle.

Si nous remplaçons les coordonnées internes par des coordonnées de symétrie S_1, S_2 et S_3, combinaisons linéaires des précé - dentes :

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2) \qquad S_2 = \Delta_\alpha \qquad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2),$$

l'énergie potentielle s'écrira :

$$2\,V = F_{11} S_1^2 + F_{22} S_2^2 + 2\,F_{12} S_1 S_2 + F_{33} S_3^2 \qquad [1]$$

Dans cette expression les coefficients F_{ij} s'expriment en fonction des constantes de force liées aux coordonnées internes :

$$F_{11} = k_r + k_{rr} \qquad F_{22} = k_\alpha \qquad F_{33} = k_r - k_{rr} \qquad F_{12} = \sqrt{2}\, k_{r\alpha}$$

Dans le même système de coordonnées l'énergie cinétique prend la forme :

$$2\,T = (G_{11}^{-1}) \frac{dS_1}{dt} + (G_{22}^{-1}) \frac{dS_2}{dt} + (2\,G_{12}^{-1}) \frac{dS_1}{dt} \frac{dS_2}{dt} + (G_{33}^{-1}) \frac{dS_3}{dt} \qquad [2]$$

Les coefficients G_{ij} étant fonction de la masse des atomes et de la géométrie du groupement $X Y_2$.

Les deux équations [1] et [2] sont les équations fondamentales permettant de définir les vibrations moléculaires harmoniques.

L'application des expressions [1] et [2] à l'équation de Lagrange :

$$\frac{\partial}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{S}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial \dot{S}_i} = 0 \qquad \text{avec } \dot{S}_i = \frac{dS_i}{dt}$$

mène à l'équation matricielle [3].

$$\left| F - G^{-1} \lambda \right| = 0 \qquad [3]$$

Pour simplifier les calculs on multiplie l'équation [3] par le déterminant de la matrice G et on résout l'équation [4] ainsi obtenue :

$$|GF - E\lambda| = 0 \qquad [4]$$

où $\lambda = 4\pi^2\nu'^2$, avec ν' en cyclespar seconde, F la matrice unité ; les éléments de la matrice G sont calculés au moyen des tables de Decius (41) :

$$G_{11} = \mu_Y + 2\mu_X \cos^2\frac{\alpha}{2} \qquad G_{22} = 2\mu_Y + 4\mu_X \sin^2\frac{\alpha}{2}$$

$$G_{33} = \mu_Y + 2\mu_X \sin^2\frac{\alpha}{2} \qquad G_{12} = -\sqrt{2}\,\mu_X \sin\alpha$$

μ_X et μ_Y sont les masses réduites des atomes X et Y, α est l'angle Y - X - Y.

L'équation matricielle [4] conduit aux équations [5] et [6].

$$\lambda^2 - \lambda(F_{11}G_{11} + F_{22}G_{22} + 2F_{12}G_{12}) + (F_{11}F_{22} - F_{12}^2)(G_{11}G_{22} - G_{12}) = 0 \qquad [5]$$

$$\lambda = F_{33}G_{33} \qquad [6]$$

dans lesquelles $\lambda = \frac{4\pi^2 c^2 \nu^2}{N}$, les masses étant exprimées en atome-grammes et les fréquences en cm^{-1}, c est la vitesse de la lumière et N le nombre d'Avogrado.

Application de la méthode au groupement NH_2^-

Dans le cas du groupement NH_2^-, plusieurs simplifications peuvent intervenir dans les équations [5] et [6].

Les exemples relevés dans les travaux antérieurs montrent que d'une façon générale les constantes de force d'interaction liaison - angle sont petites (42) ; l'erreur que nous effectuons en les négligeant sera faible. Les équations générales deviennent alors :

$$\lambda^2 - \lambda(F_{11}G_{11} + F_{22}G_{22}) + F_{11}F_{22}(G_{11}G_{22} - G_{12}^2) = 0 \qquad [7]$$

D'autre part le terme G_{12}^2 est négligeable devant le produit $G_{11}G_{22}$. Ce résultat est lié à la faible masse de l'atome d'hydrogène devant celle de l'atome d'azote. L'expression [7] peut donc se simplifier davantage encore :

$$\lambda^2 - \lambda(F_{11}G_{11} + F_{22}G_{22}) + F_{11}F_{22}G_{11}G_{22} = 0$$

soit :

$$(\lambda - F_{11}G_{11})(\lambda - F_{22}G_{22}) = 0 \qquad [9]$$

Le système d'équations [8] et [9] conduit aux trois racines λ_1, λ_2 et λ_3 correspondant aux trois vibrations ν_1, ν_2 et ν_3 ; ces racines vérifient l'équation :

$$\lambda_i = F_{ii}G_{ii}$$

Pour le groupement NH_2^- nous obtenons donc le système d'équation :

$$\lambda_1 = \frac{4\pi^2c^2\nu_1^2}{N} = (k_r + k_{rr})(\mu_H + 2\mu_N \cos^2\frac{\alpha}{2})$$

$$\lambda_2 = \frac{4\pi^2c^2\nu_2^2}{N} = \frac{k\alpha}{l^2}(2\mu_H + 4\mu_N \sin^2\frac{\alpha}{2})$$

$$\lambda_3 = \frac{4\pi^2c^2\nu_3^2}{N} = (k_r - k_{rr})(\mu_H + 2\mu_N \sin^2\frac{\alpha}{2})$$

En résolvant ces équations par rapport aux troix constantes de force nous pouvons écrire :

$$k_{rr} = \frac{2\pi^2c^2}{N}\left[\frac{\nu_1^2}{\mu_H + 2\mu_N\cos^2\frac{\alpha}{2}} - \frac{\nu_2^2}{\mu_H + 2\mu_N\sin^2\frac{\alpha}{2}}\right]$$

$$k_r = \frac{2\pi^2c^2}{N}\left[\frac{\nu_3^2}{\mu_H + 2\mu_N\sin^2\frac{\alpha}{2}} + \frac{\nu_1^2}{\mu_H + 2\mu_N\cos^2\frac{\alpha}{2}}\right]$$

$$\frac{k\alpha}{l^2} = \frac{2\pi^2c^2}{N}\left[\frac{\nu_2^2}{\mu_H + 2\mu_N\sin^2\frac{\alpha}{2}}\right]$$

Nous remarquons que, si nous connaissons ν_1, ν_2 et ν_3, ce système d'équations peut être résolu grâce à la connaissance de l'angle α.

Les auteurs antérieurs décrivent la structure d'un certain nombre d'amidures, mais les positions des atomes d'hydrogène n'ont jamais été précisées. FREEMAN et RICHARDS ont conclu cependant en s'appuyant sur le spectre de résonance magnétique nucléaire à une distance H - H de $1,63 \pm 0,03$ Å entre hydrogènes proches voisins dans KNH_2 (43). Ce résultat est en bon accord en fait avec ceux que nous avons obtenus dans l'étude ultérieure des amidures de calcium et de strontium. Nous pouvons utiliser les résultats obtenus par NIBLER et PIMENTEL qui, comparant les distances N - H et O - H dans divers groupements analogues, ont choisi une distance N - H = $1,03 \pm 0,02$ Å pour l'ion NH_2^- (5).

En combinant les distances H - H et les distances N - H possibles, nous obtenons les valeurs de l'angle α rassemblées au tableau IV :

Tableau IV

N - H (Å)	α (degré et 1/100)
1,01	107,60
1,03	104,60
1,05	101,80

Ces valeurs angulaires sont très proches de celle déterminée par la suite pour l'amidure de calcium.

2) Groupement NH^{2-}

En supposant le groupement NH^{2-} isolé du reste du réseau nous pouvons l'assimiler à une molécule diatomique. Dans cette hypothèse la vibration de valence est donnée par l'expression :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{u}}$$

k étant la constante de force de valence, u la masse réduite, c la vitesse de la lumière.

CHAPITRE II

ETUDE DES AMIDURES ALCALINS

I - STRUCTURES DES AMIDURES ALCALINS

1) Amidure de lithium

$LiNH_2$ cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

a = 5,01 Å c = 10,22 Å (44).

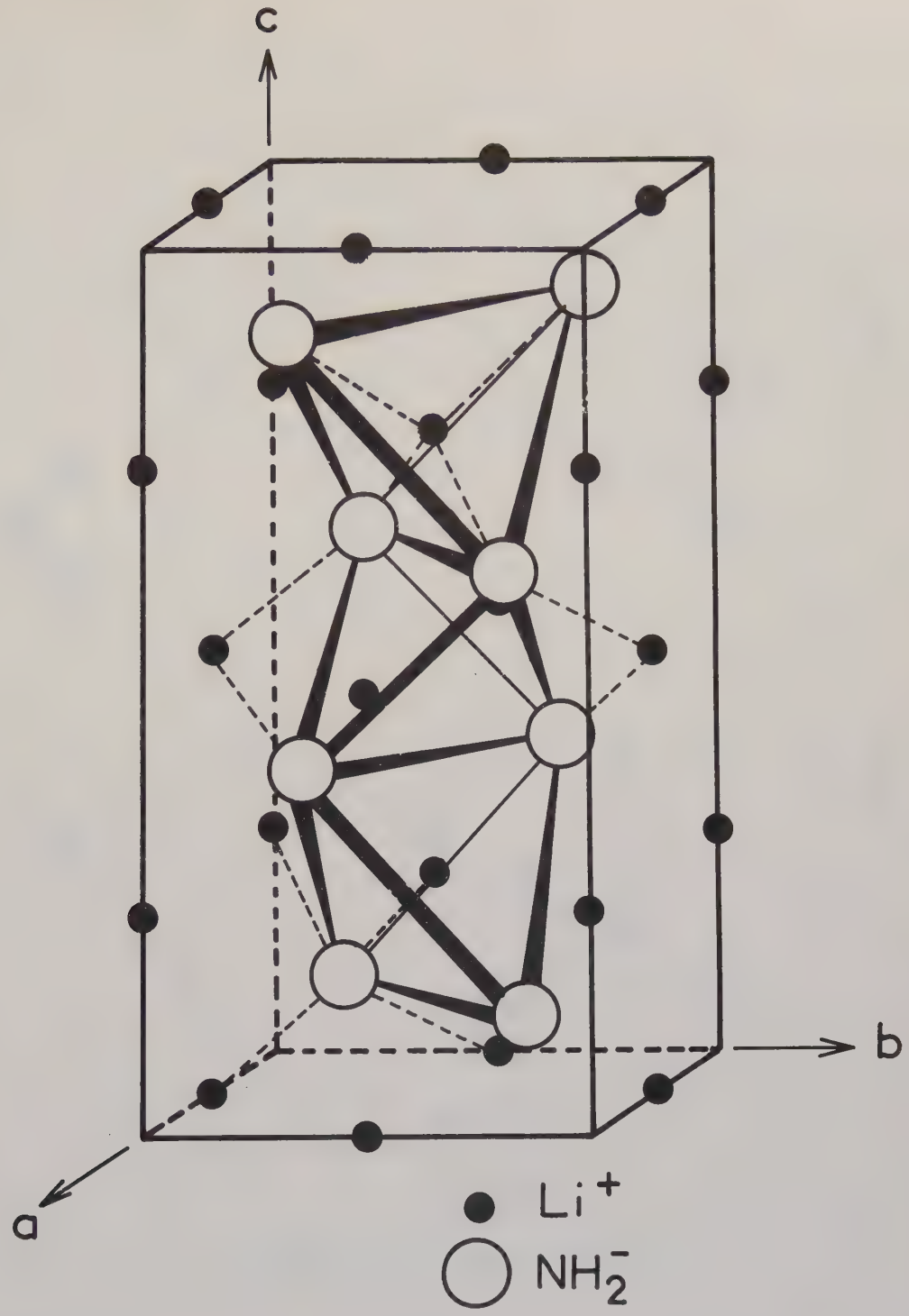
Son groupe d'espace est S_4^2, il possède huit motifs $LiNH_2$ par maille. La maille élémentaire peut être considérée comme formée de deux mailles de type blende accolées (fig. 7). Les ions NH_2^- forment un réseau cubique compact dans lequel les ions Li^+ occupent les sites tétraédriques. Les distances Li - N sont respectivement de 2,15 et de 2,35 Å.

2) Amidure de sodium

$NaNH_2$ possède une structure de symétrie orthorhombique (fig. 8). Les paramètres déterminés par JUZA ont pour valeur :

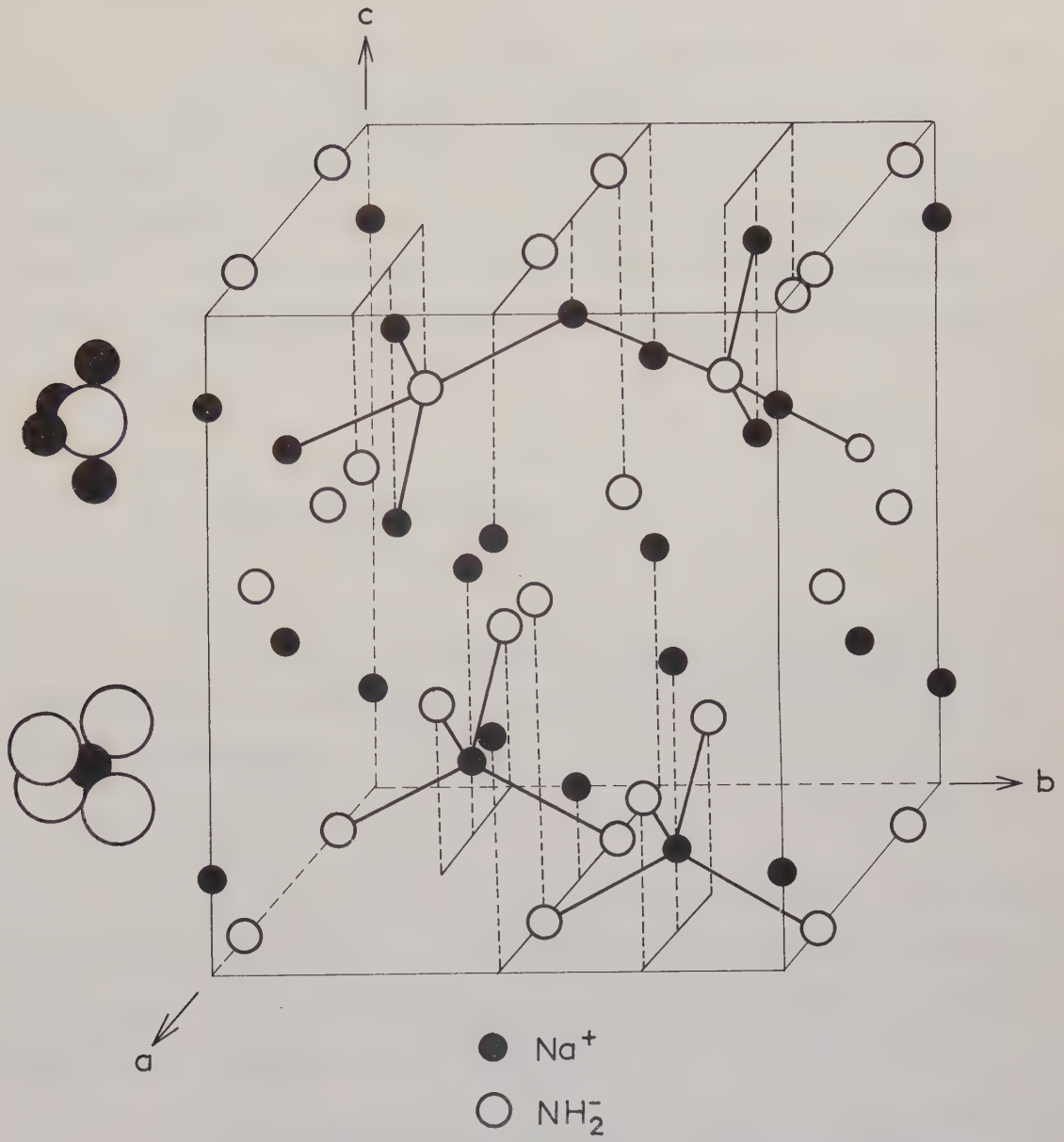
a = 8,060 Å b = 8,29 Å c = 10,427 Å (45).

ZALKIN et TEMPLETON donnent des valeurs légèrement différentes :



AMIDURE de LITHIUM

Fig. 7



AMIDURE de SODIUM

Fig. 8

$a = 8,964 \pm 0,003$ Å ; $b = 10,546 \pm 0,003$ Å ; $c = 8,073 \pm 0,003$ Å (46

Le réseau comporte seize motifs $NaNH_2$ par maille ; son groupe d'espace est D_{2h}^{24}. Comme pour $LiNH_2$, les ions NH_2^- forment pratiquement un réseau cubique compact, les ions Na^+ occupant les sites tétraédriques. Chaque ion NH_2^- est également entouré de quatre ions Na^+ formant un tétraèdre très déformé. Ici encore on trouve deux distances métal - azote différentes, elles sont respectivement égales à 2,44 et 2,49 Å.

3) Amidure de potassium

L'amidure de potassium comporte deux variétés allotropiques. La variété basse température est monoclinique (47) (fig. 9 A). Ses paramètres sont :

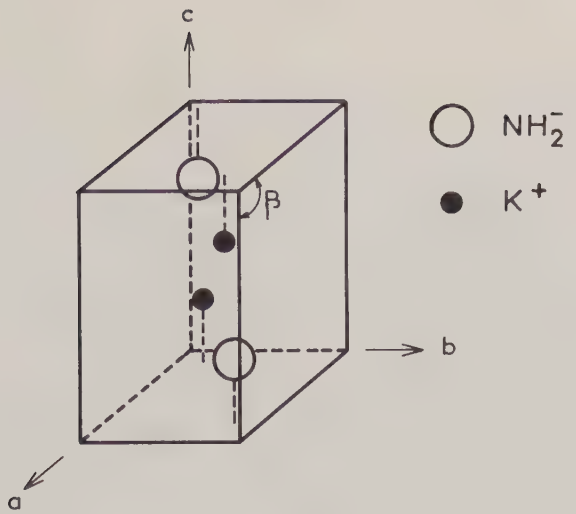
$$a = 5,88_6 \text{ Å} \quad ; \quad b = 3,90_4 \text{ Å} \quad ; \quad c = 6,23_3 \text{ Å} \quad ; \quad \beta = 95°48$$

Elle comporte deux motifs KNH_2 par maille, son groupe d'espace est C_{2h}^2. L'ion K^+ est entouré octaédriquement par les ions NH_2^-. Quatre distances potassium - azote sont identiques et égales à 3,06 Å, les deux autres sont égales à 3,26 et 2,99 Å (fig. 10).

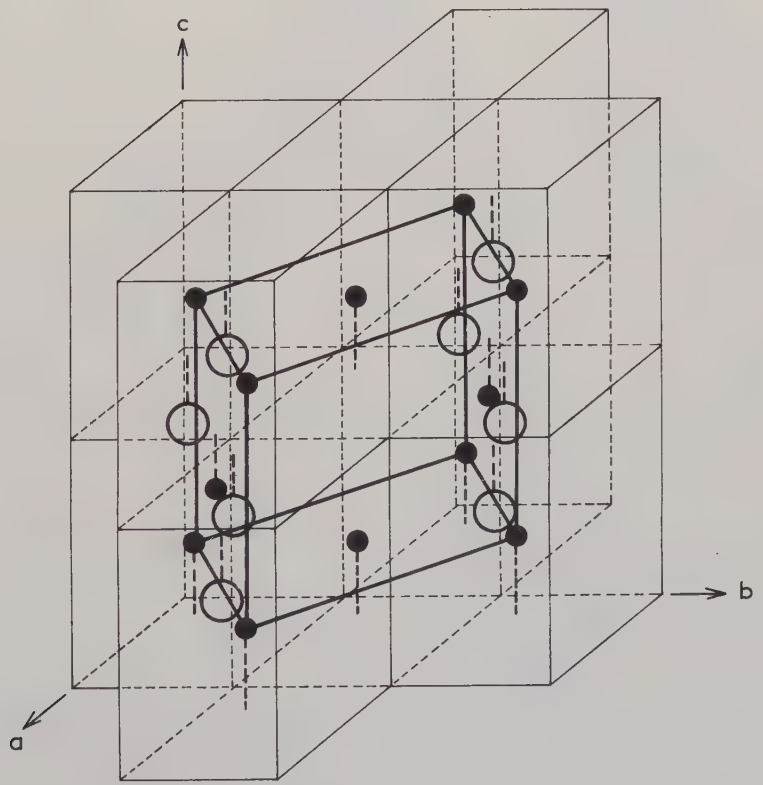
Au-dessus de 50°C apparaît une structure de symétrie cubique et de type NaCl, de paramètre :

$$a = 6,11 \text{ Å}$$

La maille élémentaire comporte quatre motifs KNH_2 ; le groupe d'espace est O_h^5. La distance H - H mesurée par résonance magnétique nucléaire est de 1,63 Å à - 180°C (43). La figure 9 B montre comment la maille cubique de type NaCl peut se former à partir du réseau monoclinique de la phase basse température.

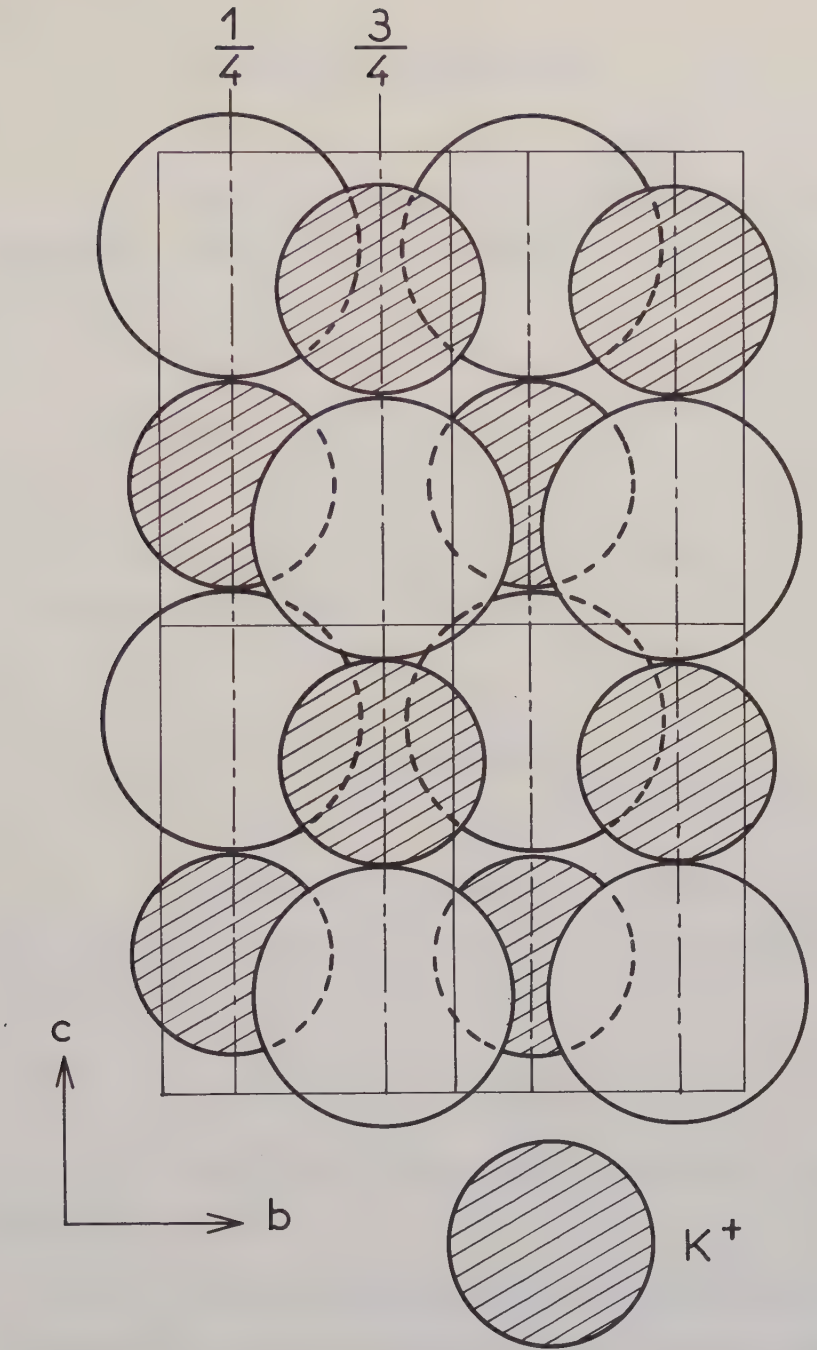


A _ Amidure de potassium basse température (monoclinique)



B _ Filiation monoclinique _ cubique

Fig. 9



Projection sur le plan x o y de 4 mailles élémentaires de la variété basse température de l'amidure de potassium

Fig. 10

4) Amidure de rubidium

$RbNH_2$ possède deux variétés allotropiques isotypes des précédentes (48). La variété basse température est monoclinique :

$$a = 4,85_0 \text{ Å} \quad ; \quad b = 4,14_8 \text{ Å} \quad ; \quad c = 6,40_2 \text{ Å} \quad ; \quad \beta = 97°48$$

Elle correspond à deux motifs par maille, le groupe d'espace est C_{2h}^2. A température supérieure à 40°C apparaît une variété de symétrie cubique de type NaCl et de paramètre $a = 6,39_5$ Å, qui comporte quatre motifs $RbNH_2$ par maille.

5) Amidure de césium

$CsNH_2$ existe lui aussi sous deux formes allotropiques (48). Il possède une symétrie quadratique en dessous de 30°C avec les paramètres :

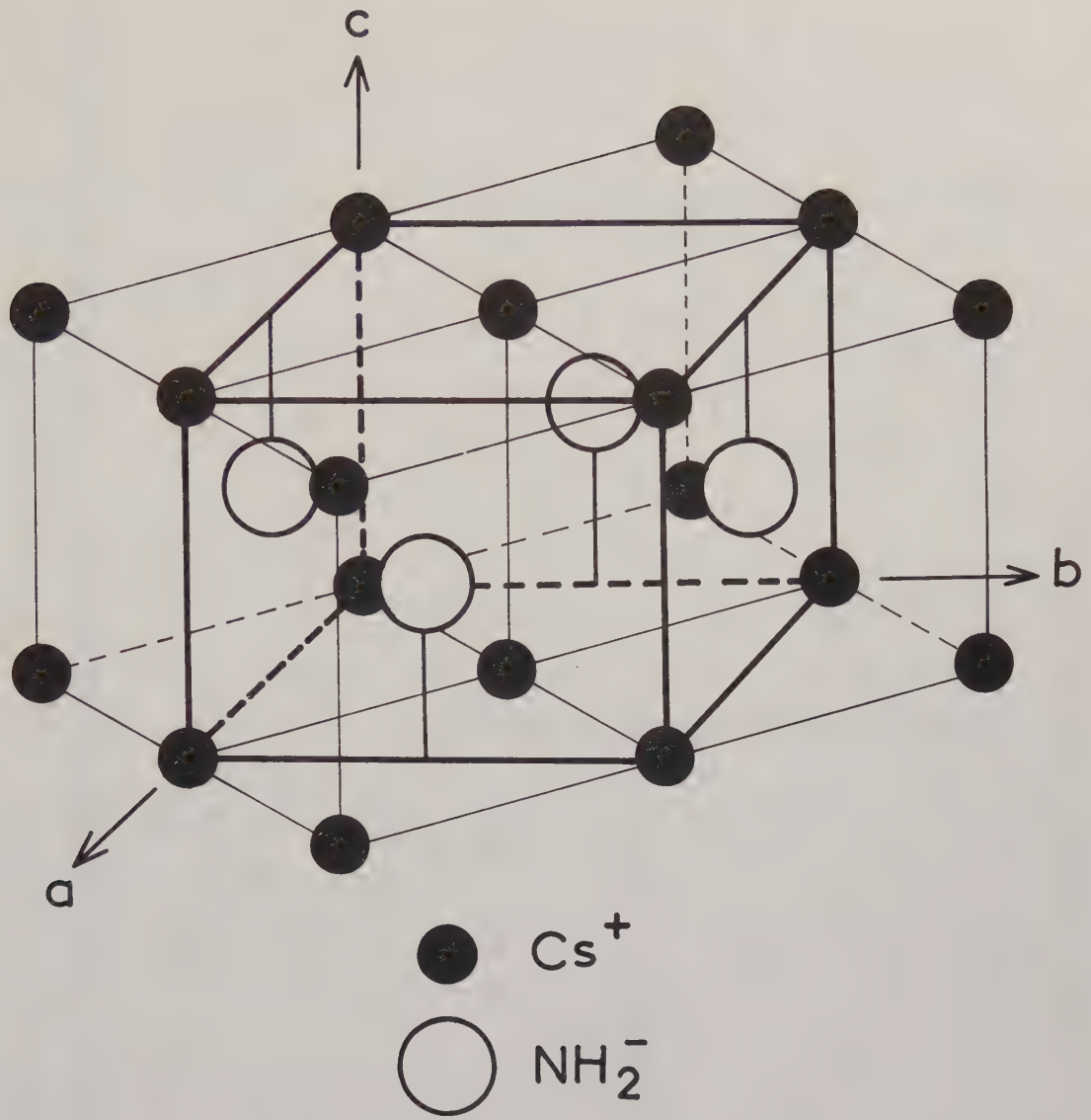
$$a = 5,64_1 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 4,19_4 \text{ Å}$$

Il y a deux motifs $CsNH_2$ par maille, le groupe d'espace étant D_{4h}^{17}.

Au-dessus de la température de transformation, $CsNH_2$ possède une symétrie cubique de type CsCl, son paramètre est $a = 4,06_3$ Å. Il comporte un motif par maille.

La figure 11 montre comment la phase quadratique représentée en traits gras peut se déduire du réseau cubique dont nous avons représenté, en traits fins, quatre mailles élémentaires.

L'ensemble de ces résultats structuraux est donné au tableau V.



AMIDURE de CESIUM

Filiation quadratique _ cubique

Fig. 11

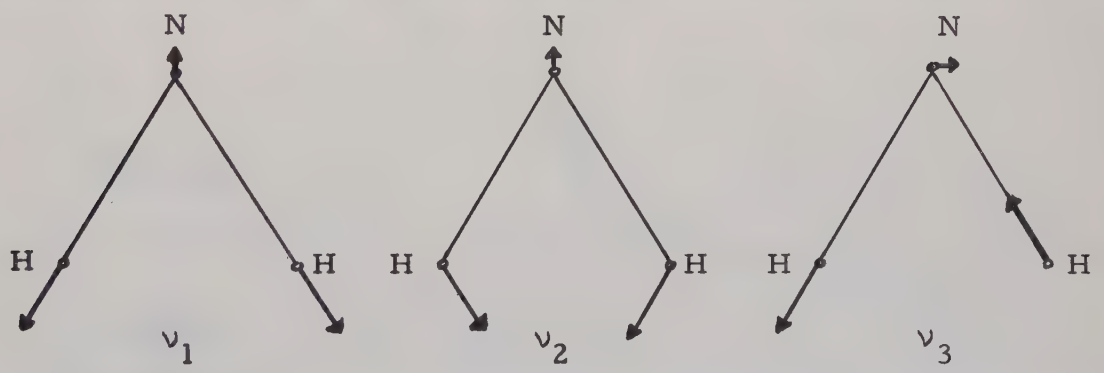
Tableau V

$M-NH_2$	$LiNH_2$	$NaNH_2$	KNH_2	$RbNH_2$	$CsNH_2$
Variété basse température	quadratique $a = 5,01_6$ $c = 10,22$ $Z = 8$ S_4^2	orthorhombique $a = 8,06_0$ $b = 8,92_9$ $c = 10,42_7$ $Z = 16$ D_{2h}^{24}	monoclinique $a = 4,58_6$ $b = 3,90_4$ $c = 6,23_3$ $\beta = 95°48$ $Z = 2$ C_{2h}^2	monoclinique $a = 4,85_0$ $b = 4,14_8$ $c = 6,40_2$ $\beta = 97°48$ $Z = 2$ C_{2h}^2	quadratique $a = 5,64_1$ $c = 4,19_4$ $Z = 2$ D_{4h}^{17}
Température de transformation			+ 50°C	+ 40°C	+ 30°C
Variété haute température			cubique $a = 6,11$ $Z = 4$ O_h^5	cubique $a = 6,39_5$ $Z = 4$ O_h^5	cubique $a = 4,06_3$ $Z = 1$ O_h^1

Structures des amidures alcalins

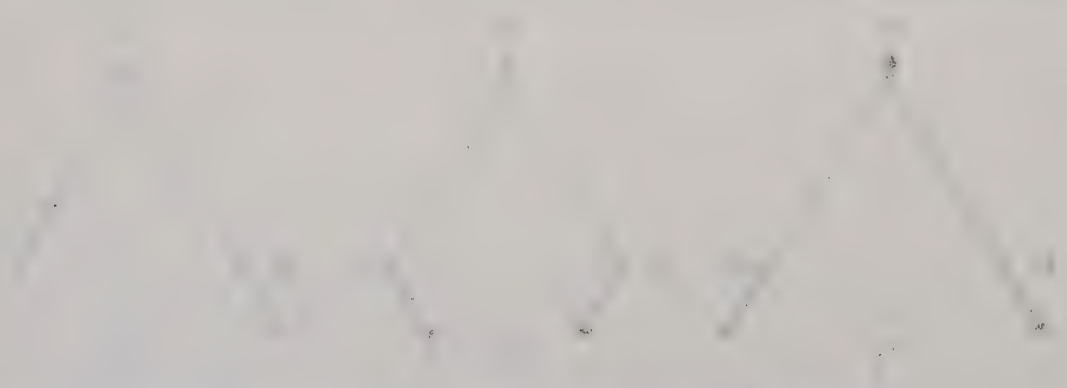
II - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DES AMIDURES ALCALINS

Avant d'oborder l'étude des spectres d'absorption infrarouge des amidures alcalins, nous rappellerons les vibrations auxquelles doit théoriquement donner lieu un ion NH_2^- isolé. En admettant comme pour H_2O une symétrie C_{2v}, on peut prévoir deux vibrations de type A_1 (ν_1 : vibration de valence symétrique, ν_2 : vibration de déformation) et une vibration de type B_2 (ν_3 : vibration de valence antisymétrique). Elles se schématisent de la manière suivante :



On peut en première approximation classer les vibrations des amidures en vibrations internes (ν_1, ν_2 et ν_3) et en vibrations externes (vibration de l'ion NH_2^- et vibration de translation du réseau)(49)

Les figures 12 et 13 représentent les spectres obtenus pour $LiNH_2$, $LiND_2$, $NaNH_2$, KNH_2, $RbNH_2$ et $CsNH_2$. Les fréquences, les intensités relatives, ainsi que les attributions proposées des bandes sont rassemblées au tableau VI.



LiNH2
LiND2
NaNH2
KNH2
RbNH2
CsNH2
Absorption
4000
3600
3200
2800
2400
ν cm-1

Fig. 12

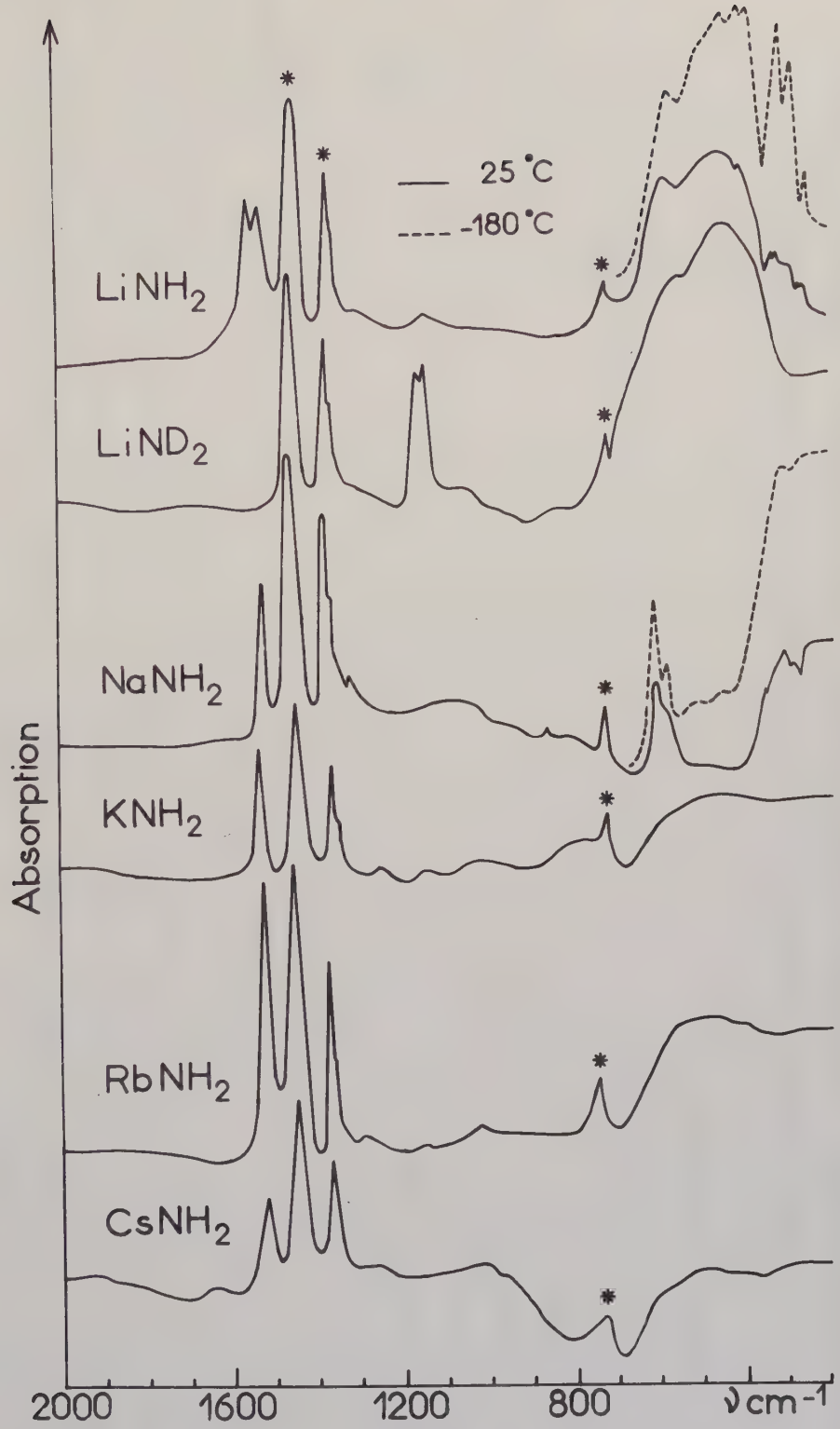

25 °C
-180 °C
LiNH2
LiND2
NaNH2
KNH2
RbNH2
CsNH2
Absorption
2000
1600
1200
800
ν cm-1

Fig. 13

Tableau VI

$LiNH_2$	Li^7NH_2	$LiND_2$	$NaNH_2$	$NaND_2$	KNH_2	$RbNH_2$	$CsNH_2$	Attribution
3670 tf			3653 Tf					ν OH^-
		2708 f		2681 Tf				ν OD^-
3313 (3317) m		2477 f	3256 (3258) F	2428 *	3258 F	3242 F	3230 F	ν_3 NH_2^- (ND_2^-)
3258 (3261) F		2392 f	3206 (3208) F	2358 *	3210 F	3190 F	3180 F	ν_1 NH_2^- (ND_2^-)
1564 (1562) mF		1153 mF	1529 (1525) mF	1130 *	1546 mF	1529 F	1515 mF	ν_2 NH_2^- (ND_2^-)
1538 (1530) mF		1137 mF						
			602 (606) mF	540 mF				libration NH_2^-
			573 (573) mF	440 TF				
571 (575) F	(590) F	560 ep	309 (319) TF	320 TF				vibration M -
445 (458) TF	(480) F	450 TF	260 (270) TF	270 TF				
(407) TF	(420) F							
325 (321) m	(328) m							libration NH_2^-
290 (289) m	(300) m							

* d'après NIBLER et PIMENTEL (5)

Attribution des bandes d'absorption infrarouge des amidures alcalins

(Les fréquences sont en cm^{-1}, les valeurs entre parenthèses correspondent aux spectres enregistrés à - 180°C)

Les bandes de faible intensité qui apparaissent dans la région de 3 650 cm^{-1} dans les spectres des composés hydrogénés et la bande à 2 700 cm^{-1} du spectre de l'amidure de lithium deutérié sont dues très certainement à des groupements OH^- et OD^- provenant de traces d'hydroxydes MOH et MOD qui ont pu se former au cours des manipulations malgré les précautions prises. Cette remarque est en accord avec les résultats de BUSING qui notait pour les spectres de NaOH et NaOD à l'état solide des bandes à 3 367 et 2 681 cm^{-1} (50).

Sur ces spectres sont également visibles les bandes d'absorption du solvant, ici le nujol, elles sont marquées d'un astérisque.

1) Vibrations internes

Les fréquences fondamentales de valence et de déformation des amidures sont aisément identifiables. MASON plaçait dans le spectre de $LiNH_2$ obtenu à partir d'une pastille de KBr la bande de vibration de valence NH antisymétrique ν_3 à 3 315 cm^{-1} et la vibration de valence symétrique ν_1 à 3 261 cm^{-1} ; nous les retrouvons respectivement à 3 315 et 3 258 cm^{-1} (3). La vibration de déformation ν_2, que n'observait pas MASON, possède une fréquence voisine de 1 550 cm^{-1}.

Nous pouvions prévoir que par deutériation les bandes de valence et de déformation subiraient un abaissement de fréquence tel que le rapport $\frac{\nu NH_2}{\nu ND_2}$ devint voisin de $\sqrt{2}$. C'est effectivement ce que nous observons.

L'application de la règle des produits de Teller-Redlich semble confirmer nos attributions (51). ω et ω' symbolisant les fréquences de vibrations harmoniques de deux groupements isotopiques (ici NH_2^- et ND_2^-) ces auteurs ont montré que le produit des rapports $\frac{\omega'}{\omega}$ pour toutes les vibrations d'un type de symétrie donné ne dépend que de la masse des atomes et de la structure des groupements. En

négligeant les interactions entre anions nous pouvons écrire sur la base de la symétrie C_{2v}, dans l'approximation de la séparation des vibration externes et internes, la relation suivante pour les vibrations de type A_1 :

$$\left(\frac{\omega'_1\ \omega'_2}{\omega_1\ \omega_2}\right)^2 = \left(\frac{2m_D+m_N}{2m_H+m_N}\right)\left(\frac{m_H^2 m_N}{m_D^2 m_N}\right) = (0,530)^2$$

et pour la vibration de type B_2 :

$$\left(\frac{\omega'_3}{\omega_3}\right)^2 = \frac{m_N m_H(m_N+2m_D \sin^2\alpha)}{m_N m_D(m_N+2m_H \sin^2\alpha)} = (0,736)^2$$

m_H, m_D et m_N représentent respectivement les masses des atomes d'hydrogène, de deutérium et d'azote, α est l'angle de valence H - N - H, nous lui attribuons la valeur 104,6°, valeur moyenne de celles retenues au premier chapitre.

Les résultats des calculs effectués pour $LiNH_2$ et $LiND_2$ sont donnés au tableau VII :

Tableau VII

Vibrations de type A_1		Vibrations de type B_2	
$\frac{\nu'_1\ \nu'_2}{\nu_1\ \nu_2}$	$\frac{\omega'_1\ \omega'_2}{\omega_1\ \omega_2}$	$\frac{\nu'_3}{\nu_3}$	$\frac{\omega'_3}{\omega_3}$
0,542	0,530	0,747	0,736

La correspondance entre les valeurs calculées à l'aide de la formule de Teller-Redlich et les valeurs expérimentales est satisfaisante. La petite

différence observée est due au fait que les valeurs théoriques ont été déterminées pour des vibrations harmoniques, ce qui n'est qu'une première approximation ; l'influence de l'anharmonicité pour des vibrations mettant en jeu l'atome d'hydrogène n'est pas absolument négligeable. Par ailleurs nous avons séparé les vibrations internes et externes et négligé ainsi certains termes dans les produits des rapports $\frac{\omega'}{\omega}$.

Les bandes de valence ν_1 et ν_3 sont fines, propriété qui implique l'absence de liaisons hydrogène entre ions NH_2^- voisins. Ce résultat était d'ailleurs prévisible puisque les distances minimales N - N sont supérieures à 3,8 Å dans tous les composés étudiés . On constate au demeurant par refroidissement des échantillons à - 180°C que les fréquences de valence N - H augmentent et que par contre la fréquence de déformation ν_2 diminue, alors que les composés à liaison hydrogène présentent le phénomène inverse (52).

La vibration de déformation ν_2 de l'amidure de lithium présente deux composantes à 1 564 et 1 538 cm^{-1}. L'existence de ces deux composantes s'explique difficilement par un effet de cristal qui entraînerait un éclatement de la fréquence fondamentale, bien que l'amidure deutérié possède également deux composantes, vers 1 153 et 1 137 cm^{-1}. Dans une telle hypothèse, le dédoublement se manifesterait en effet non seulement pour la vibration de déformation mais aussi pour les vibrations de valence. L'éclatement peut vraisemblablement s'interpréter par une interaction entre la vibration ν_2 et les vibrations externes. Les fréquences de vibrations internes de l'ion NH_2^- ne diffèrent que de quelques cm^{-1} pour $NaNH_2$ et KNH_2, bien que ces deux phases cristallisent l'une dans le système orthorhombique et l'autre dans le système monoclinique. L'apparition vers 50°C d'une variété cubique des amidures de potassium et de rubidium ne modifie pas les bandes de valence et de déformation : les spectres enregistrés à 20°C et à 150°C sont identiques. Ces résultats semblent impliquer que la structure cristalline n'influence pas les vibrations internes de l'ion NH_2^- dans le cas des amidures alcalins. Il est raisonnable de penser que la formation de

variété haute température des amidures de potassium et de rubidium correspond à une modification peu importante de l'arrangement des atomes dans la maille. Nous verrons en effet plus loin à propos des amidures de calcium et de strontium qu'une variation profonde de la symétrie cristalline entraîne une modification notable des propriétés spectroscopiques de ces composés.

2) Vibrations externes

Les bandes d'absorption de $LiNH_2$ que l'on observe sur le spectre enregistré à température de l'azote liquide à 575, 458 et 407 cm^{-1} sont peu modifiées par deutériation. Leur fréquence est plus élevée en revanche sur le spectre de l'amidure préparé avec l'isotope Li^6, où elles se situent à 590, 480 et 420 cm^{-1} respectivement. Nous pensons qu'il s'agit vraisemblablement de vibrations de valence lithium-azote. Leur grande intensité suggère en effet qu'elles correspondent à des liaisons fortement ioniques. Leur position concorde avec le domaine d'absorption des liaisons cation—oxygène correspondantes (53), l'expérience montre que les liaisons cation-oxygène et cation-azote absorbent sensiblement dans le même domaine (54). Ces bandes se retrouvent vers 300 et 250 cm^{-1} pour $NaNH_2$ et à des fréquences inférieures à 250 cm^{-1} pour les autres amidures alcalins ; leur position dépend donc de la nature du cation.

Les deux bandes à 321 et 281 cm^{-1} du spectre de $LiNH_2$ ne s'observent plus sur le spectre du composé deutérié, leurs fréquences sont peu modifiées par l'échange isotopique Li^7 - Li^6. Nous pensons pouvoir les attribuer à une libration de l'ion NH_2^-.

III - CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DE L'ION NH_2^-

Nous avons calculé les valeurs des constantes de force des divers amidures étudiés pour les trois valeurs proposées de l'angle H - N - H selon la méthode décrite au chapitre I. Les résultats sont rassemblés au tableau VIII. Le calcul pour l'amidure de lithium, dont la bande ν_2 comporte un éclatement, a été effectué à partir de la fréquence moyenne des deux composantes.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux que NIBLER et PIMENTEL ont obtenu récemment dans le seul cas de l'amidure de sodium (5).

On constate que la constante de force diminue du lithium au césium. La figure 14 montre que k_r décroît de manière sensiblement linéaire quand le rayon ionique du cation augmente. Les valeurs des rayons ioniques r sont celles données par AHRENS pour les cations de coordinence 6 (55). L'incertitude concernant ces valeurs, qui varient légèrement avec la coordinence explique sans doute, pour une part du moins, l'écart observé à la linéarité.

On constate néanmoins que le point relatif au composé du sodium présente un écart assez sensible à la droite de variation, phénomène qu'il faut peut-être rapprocher du fait que l'ion NH_2^- possède dans l'amidure de sodium un rayon apparent beaucoup plus faible qu'au sein des autres amidures alcalins. Celui-ci se déduit des distances

Tableau VIII

M - NH_2	ν_1 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\alpha/2$	k_r (md/Å)			k_{r-r} (md/Å)			$k_{\alpha/r}$ 2 (md/Å)		
					50°90	52°30	53°80	50°90	52°30	53°80	50°90	52°30	53°80
$LiNH_2$	3258	3313	1551		5,98	5,98	5,98	-0,018	0,,001	0,021	$0,65_7$	$0,65_7$	$0,65_3$
$NaNH_2$	3206	3256	1529		5,78	5,78	5,79	-0,010	0,008	0,027	$0,63_9$	$0,63_7$	$0,63_5$
KNH_2	3210	3258	1546		5,80	5,80	5,80	-0,006	0,012	0,031	$0,65_3$	$0,65_1$	$0,64_9$
$RbNH_2$	3190	3242	1529		5,73	5,73	5,73	-0,013	0,004	0,023	$0,63_9$	$0,63_7$	$0,63_5$
$CsNH_2$	3180	3230	1515		5,69	5,69	5,69	-0,010	0,007	0,026	$0,62_7$	$0,62_5$	$0,62_3$

Constantes de force de l'ion NH_2^- dans les amidures alcalins.

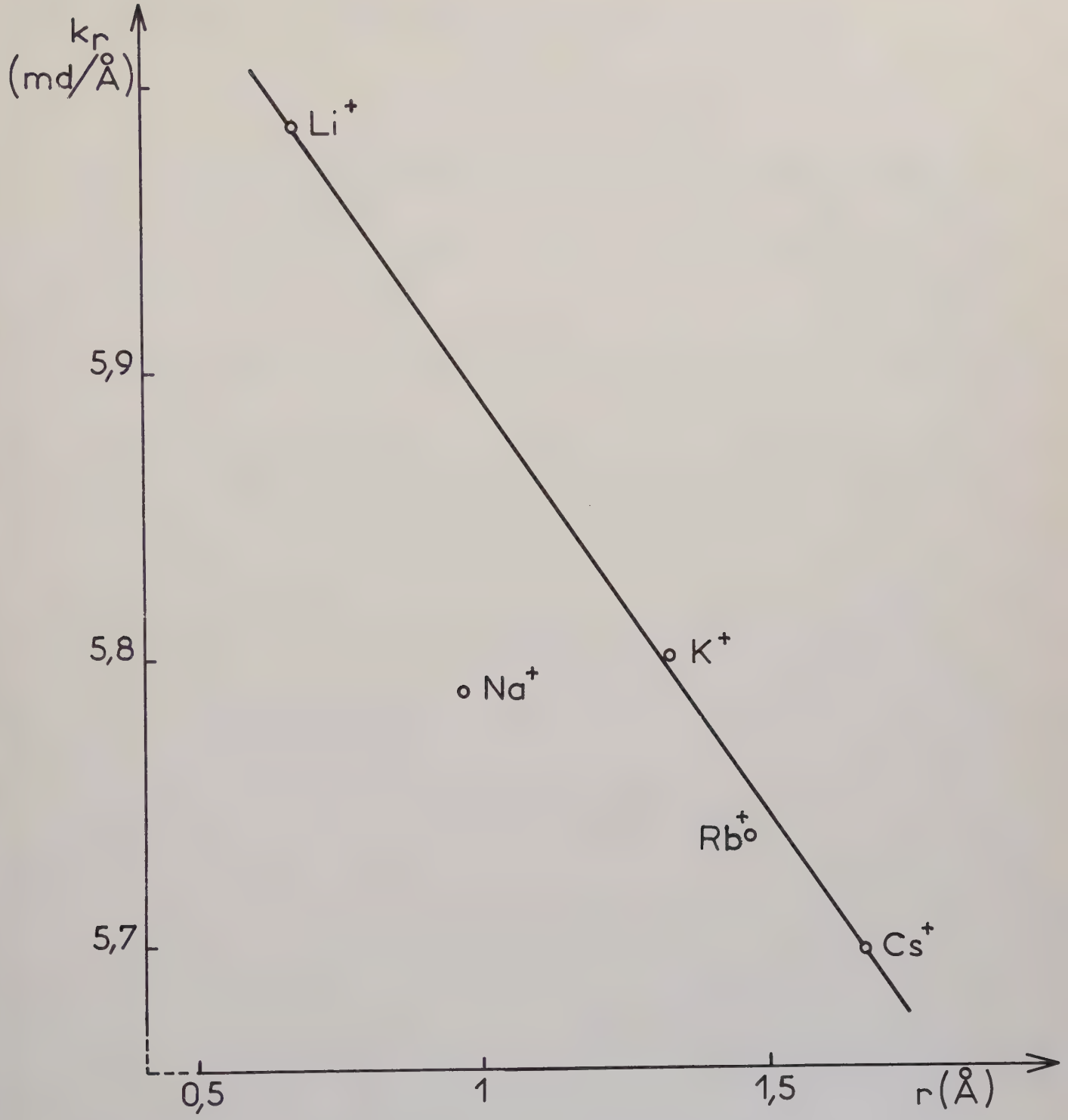


Fig. 14

moyennes azote-métal au sein du réseau (tableau IX).

Tableau IX

Elément métallique	Li	Na	K	Rb	Cs
Rayon NH_2^- (Å)	1,67	1,60	1,73	1,72	1,74

Rayon apparent de l'ion NH_2^- dans les divers amidures alcalins

CHAPITRE III

ETUDE DES AMIDURES ALCALINO-TERREUX

I - STRUCTURE DES AMIDURES ALCALINO-TERREUX

1) Amidure de magnésium

Sa structure est inconnue. Dans les conditions dans lesquelles nous l'avons préparé il est amorphe aux rayons X. Cependant JUZA, JACOBS et GERKE l'ont récemment obtenu cristallisé en le préparant sous pression d'ammoniac de 3 400 bars à 380°C (57). Il possède alors une symétrie quadratique ($a = 10,37$ Å, $c = 20,15$ Å). La maille élémentaire comprend 32 motifs $Mg(NH_2)_2$, son groupe d'espace est D_{4h}^{20}.

2) Amidure de calcium

L'action de l'ammoniac liquide à 25°C sur le métal et la décomposition à 50°C de l'ammoniacate de calcium $Ca(NH_3)_6$ conduisent à des phases auxquelles l'analyse chimique permet d'attribuer la formule $Ca(NH_2)_2$. Mais comme nous l'avons déjà signalé, on obtient deux variétés allotropiques différentes, suivant le mode opératoire adopté (58).

Dans le premier cas nous retrouvons la variété étudiée par JUZA et que nous appellerons $Ca(NH_2)_2$ α, dans le second nous sommes en présence d'une variété nouvelle, que nous désignerons par β dans la suite de notre exposé.

a) Structure de la phase α

$Ca(NH_2)_2$ α possède une structure de symétrie quadratique et de type anatase (groupe d'espace D_{4h}^{19}) ; les paramètres sont : $a = 5,14_7$ Å et $c = 10,29_4$ Å, $c/a = 2,00_0$ (26).

La densité mesurée picnométriquement, est égale à $1,74 \pm 0,01$, valeur qui implique quatre motifs $Ca(NH_2)_2$ par maille ($d_{calc.} = 1,75$). Les ions NH_2^- forment un réseau compact cubique à faces centrées, les cations occupant des sites octaédriques privilégiés. Sur la figure 15 nous avons schématisé les sites octaédriques occupés par un cation. Nous avons également représenté en projection sur le plan xOy les sites octaédriques occupés ou vacants dans plusieurs plans successifs du réseau, parallèles au plan de projection.

La distance azote-calcium est de $2,54_4$ Å. Le dépouillement du spectre Debye-Scherrer est donné au tableau X.

b) Structure de la phase β

L'étude radiocristallographique a été effectuée à partir du spectre Debye-Scherrer. Nous avons utilisé le rayonnement Kα du cuivre. Le dépouillement du spectre est donné au tableau X.

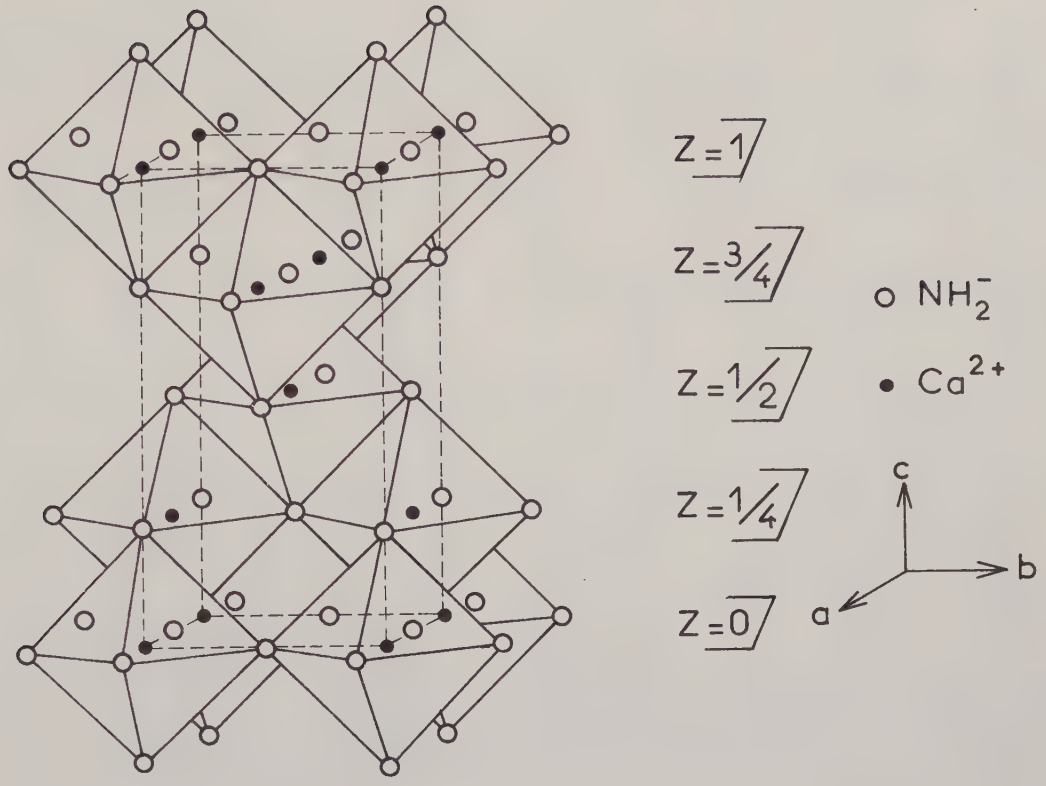
La symétrie est cubique. Nous avons obtenu le paramètre par extrapolation :

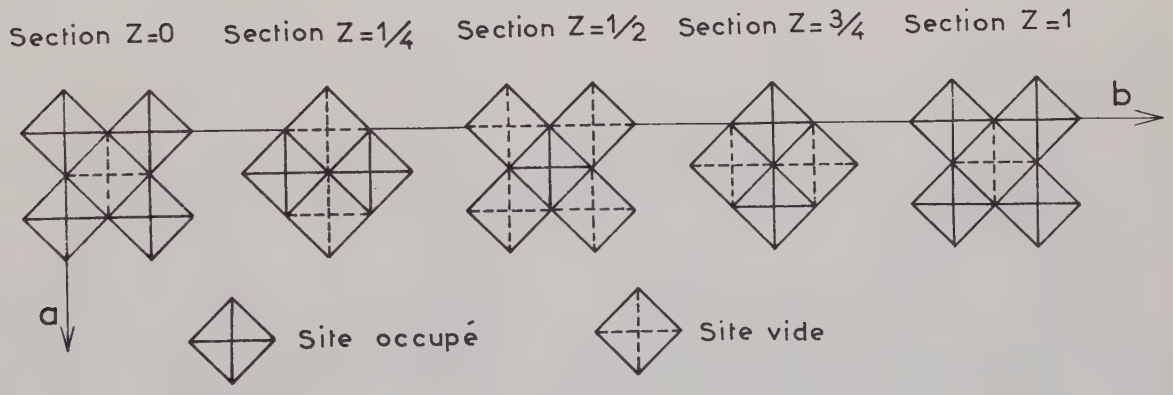
$$a = 5,147 \pm 0,002 \text{ Å}$$

Toutes les raies obtenues s'indexent dans le système cubique à faces centrées (tableau X).

Tous les plans du système cubique à faces centrées sont indexés, propriété qui caractérise le groupe d'espace O_h^5, celui de NaCl.

La densité a été mesurée picnométriquement dans l'orthoph-





Structure de $Ca(NH_2)_2$ α

Fig. 15

Tableau X

$Ca(NH_2)_2$ α					$Ca(NH_2)_2$ β		
Intensités calc.	obs.	h k l	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l
83	80	0 1 1	4,60	4,61			
1	4	1 1 2	2,97	2,96	2,97	2,97	1 1 1
23	15	0 1 3	2,85	2,85			
100	100	0 0 4 2 0 0	2,572 2,570	2,573	2,570	2,573	2 0 0
22	29	1 2 1	2,243				
19	23	0 1 5 1 2 3	1,911 1,910	1,911			
59	67	2 2 0 0 2 4	1,818 1,817	1,818	1,819	1,819	2 2 0
4	6	0 3 1	1,690	1,691			
1	8	1 3 2 1 1 6	1,551 1,549	1,550	1,549	1,552	3 1 1
9	14	0 3 3 1 2 5	1,533 1,532	1,534			
18	17	2 2 4	1,484	1,485	1,485	1,485	2 2 2
6	7	2 3 1 0 1 7	1,413 1,412	1,413			
5	4	0 3 5 2 3 3	1,317 1,316	1,317			
7	10	0 0 8 4 0 0	1,287 1,286	1,285	1,285	1,286	4 0 0
5	5	1 4 1 1 2 7	1,238 1,237	1,337			
1	4	3 3 2 1 3 6	1,180 1,179	1,179	1,180	1,180	3 3 1
4	9	1 4 3 2 3 5	1,172 1,171	1,177			
18	17	0 4 4 2 4 0 0 2 8	1,150 1,149 1,149	1,149	1,150	1,151	4 2 0
					1,048	1,050	4 2 2
					0,986	0,993	3 3 3 5 1 1
					0,907	0,910	4 4 0
					0,869	0,870	5 3 1
					0,856	0,857	6 0 0 4 4 2

talate de diéthyle et dans le bromobenzène par la méthode de poussée hydrostatique mise au point par RABARDEL, POUCHARD et HAGENMULLER (60) : $d_{exp.} = 1,760 \pm 0,005$.

Le volume de la maille, déterminé à partir du paramètre et de la densité, impose à celle-ci deux groupements $Ca(NH_2)_2$ ($d_{calc.} = 1,76$).

L'ensemble de ces résultats nous permet d'envisager pour la phase β une structure de type NaCl dans laquelle les atomes de calcium occupent statistiquement la moitié des lacunes octaédriques du réseau cubique à faces centrées formé par les anions NH_2^-. La maille correspond donc à la formule structurale $Ca_2\square_2(NH_2)_4$.

Cette répartition statistique est confirmée par comparaison des intensités observées et calculées.

On sait que l'intensité d'une raie Debye-Scherrer donnée est proportionnelle à l'expression :

$$A \quad \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} [F(hkl)]^2 \, n \, \Phi(t) \qquad [1]$$

où A est un facteur d'absorption, θ l'angle de diffraction, F(hkl) le facteur de structure du plan hkl considéré, n le nombre de plans intervenant lors de la réflexion et $\Phi(t)$ un facteur dit de température lié aux vibrations des atomes.

Nous ne tiendrons pas compte dans le calcul des facteurs d'absorption et de température dont les valeurs sont très voisines pour les diverses raies envisagées.

Le facteur de structure est donné par l'expression :

$$F(hkl) = \sum_i f_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) + jf_i \sin 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

étendue à toutes les positions équivalentes de la maille et à l'ensemble des ions présents, x_i y_i z_i étant les coordonnées réduites d'un ion ayant

pour facteur de diffusion f_i.

Si on pose :

$$A = \sum_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

$$B = \sum_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i),$$

le facteur de structure a pour module :

$$F(hkl) = \sqrt{[\sum_i f_i A]^2 + [\sum_i f_i B]^2} \qquad [2]$$

A et B caractérisent le groupe d'espace, leurs valeurs dépendent seulement du nombre de positions équivalentes.

Pour le groupe d'espace O_h^5, les Tables Internationales de cristallographie donnent pour A et B les valeurs suivantes (61) :

$$A = 32\cos^2 2\pi\left(\frac{h+k}{4}\right).\cos^2 2\pi\left(\frac{k+l}{4}\right)[\cos 2\pi hx(\cos 2ky.\cos 2\pi lz + \cos 2\pi ly.\cos 2\pi kz)$$

$$+ \cos 2\pi hy(\cos 2\pi kz.\cos 2\pi lx + \cos 2\pi lz.\cos 2\pi kx)$$

$$+ \cos 2\pi hz(\cos 2\pi kx.\cos 2\pi ly + \cos 2\pi lx.\cos 2\pi ky)]$$

$$B = 0$$

Nous plaçons les ions calcium en position a, de coordonnées réduites 0, 0, 0 et les ions NH_2^- en position b, de coordonnées réduites $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Il en résulte, pour les ions Ca^{2+}, que les indices hkl soient pairs ou impairs :

$$A = 32$$

Pour les anions :

A = 32 lorsque les indices sont tous pairs

A = - 32 quand ils sont tous impairs.

La relation [2] montre que les plans réticulaires se classent en deux catégories :

a) h k l tous pairs

$$F(hkl) = 32 (f_C + f_A)$$

f_C et f_A étant les facteurs atomiques de diffusion attribués au cation calcium et à l'anion amidure.

b) h k l tous impairs

$$F(hkl) = 32 (f_C - f_A)$$

Si nous admettons que la répartition des cations Ca^{2+} est statistique, ce qui revient à placer la moitié d'un cation dans chaque site octaédrique, le facteur atomique de diffusion apparent f_C est égal à la moitié de la valeur du facteur $f_{Ca^{2+}}$ relatif à l'ion Ca^{2+}. Pour le groupement NH_2^- nous avons pris comme facteur atomique de diffusion celui de l'ion isoélectronique F^-. Les Tables Internationales de constantes donnent les valeurs de $f_{Ca^{2+}}$ et de f_{F^-} .

L'intensité des raies a été mesurée au microdensitomètre Vassy à partir de l'enregistrement photographique du spectre.

Les valeurs mesurées ont été comparées au tableau XI à celles que donne le calcul.

L'accord entre les valeurs obtenues est excellent (fig. 16). Le facteur de reliabilité est en effet :

$$R = \frac{I_c - k I_0}{I_c} = 10\% \qquad \left(k = \frac{I_c}{I_0}\right)$$

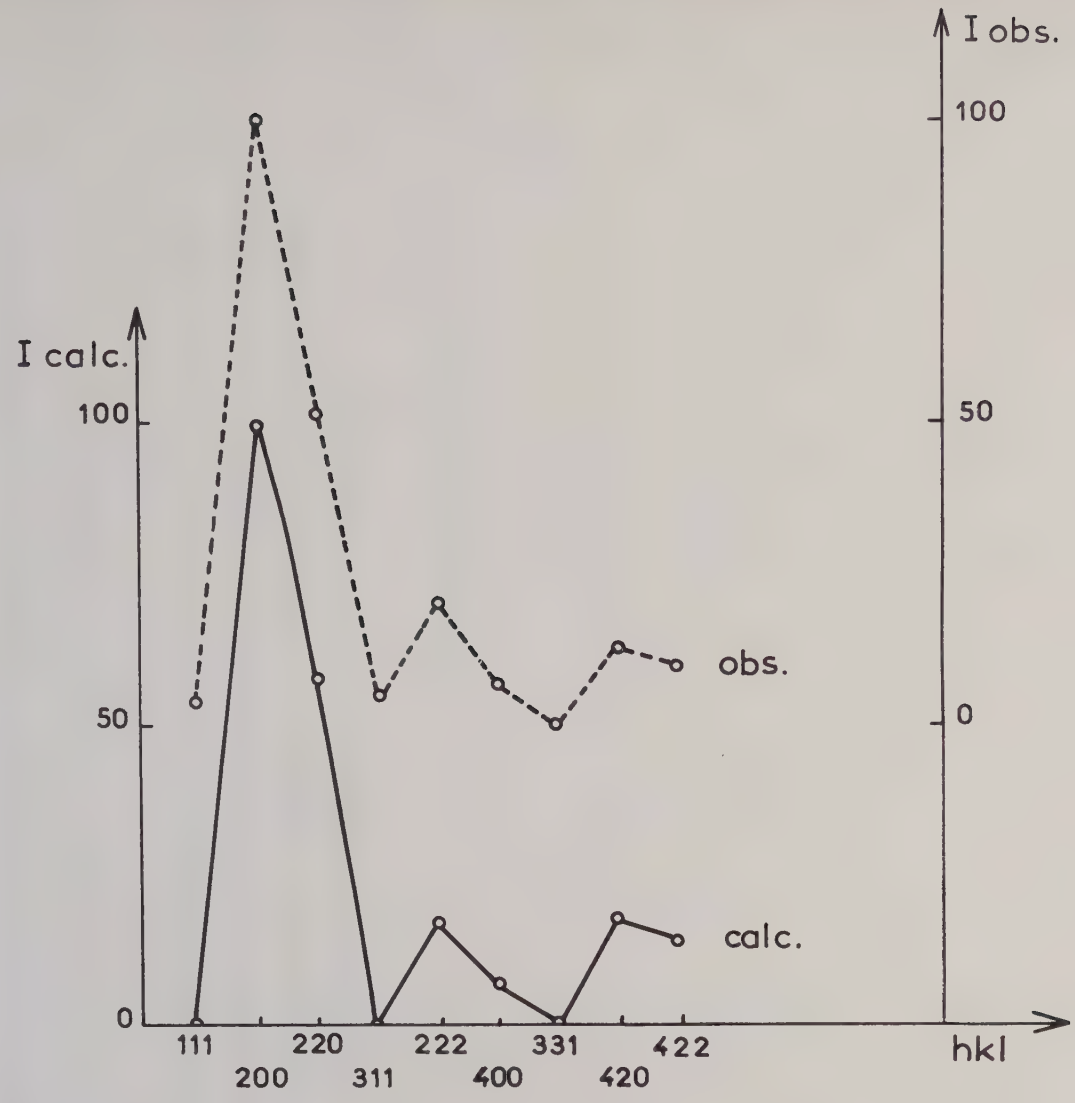

I obs.
100
50
0
I calc.
100
50
0
obs.
calc.
111
200
220
311
222
400
331
420
422
hkl

Fig. 16

Tableau XI

h k l	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 1 1	<1	4
2 0 0	100	100
2 2 0	58	52
3 1 1	<1	5
2 2 2	17	20
4 0 0	7	7
3 3 1	1	1
4 2 0	18	13
4 2 2	14	10

c) Filiation structurale

L'examen comparé des spectres de diffraction X des deux phases α et β (fig. 17) laisse apparaître une incontestable analogie. Toutes les raies du spectre de diffraction X de la phase β se retrouvent dans celui de α, mais des raies supplémentaires apparaissent sur ce dernier.

Cette analogie s'explique aisément. La variété quadratique α de type anatase est constituée en effet d'un réseau anionique cubique à faces centrées dans lequel la moitié des sites octaédriques seulement est occupée par les ions Ca^{2+}. La distribution des cations et des lacunes est ordonnée ; cet ordre entraîne une symétrie correspondant au groupe d'espace D_{4h}^{19}. Par contre dans la variété β la distribution des atomes de calcium est statistique, propriété qui conduit à une symétrie cubique sans variation sensible de la densité.

Il est possible en fait de passer de la variété β à la variété α

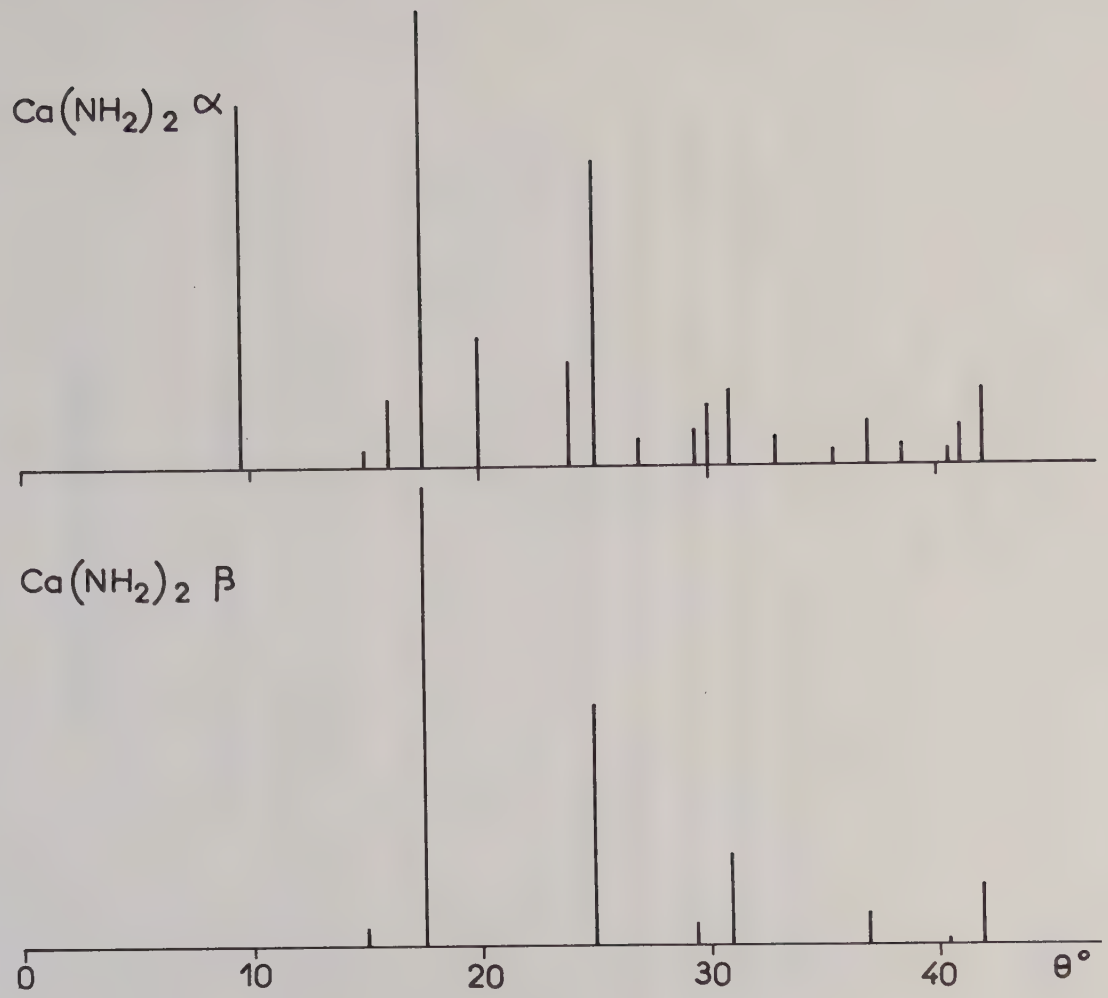


Fig. 17

En effet une étude radiocristallographique de la phase β, réalisée à l'aide d'une chambre haute température, montre dès 80°C l'apparition des raies de surstructure qui caractérisent la phase α. Cette évolution apparaît également, comme nous le verrons plus loin, par spectrométrie infrarouge.

Ce résultat implique que la phase β, plus symétrique que α, est métastable par rapport à elle à 25°C.

On pouvait penser que la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ était possible néanmoins à une température telle que l'agitation thermique fût suffisante pour entraîner une répartition désordonnée des cations. Nous avons donc été amené à préciser la structure des produits obtenus après recuits en tubes scellés de la phase α à diverses températures, suivis d'une trempe. Nous étions limité au domaine de température compris entre 80 et 200°C, limite au-dessus de laquelle l'amidure se décompose. Les trempes étaient effectuées dans l'azote liquide, mais les spectres de diffraction X et les spectres d'absorption infrarouge ne nous ont jamais permis de mettre en évidence une reformation de la phase β.

Cette transformation, si elle est susceptible d'intervenir, ne saurait se produire qu'à une température telle que dans nos conditions opératoires l'amidure est déjà décomposé.

3) Amidure de strontium

JUZA et ses collaborateurs ont préparé et étudié un amidure de strontium isotype de l'amidure $Ca(NH_2)_2\alpha$ (26). Par action de NH_3 liquide sur le strontium métallique à +25°C nous avons retrouvé la même phase. Elle cristallise effectivement dans le système quadratique avec le type anatase. Les paramètres sont :

$$a = 5,45_1 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 10,91_0 \text{ Å}, \quad c/a = 2,001$$

Elle comporte quatre motifs $Sr(NH_2)_2$ par maille, son groupe d'espace est D_{4h}^{19}. La distance Sr - N au sein d'un octaèdre est de 2,72 Å. Comme pour $Ca(NH_2)_2\alpha$ les paramètres a et c sont dans un rapport très voisin de 2. Nous sommes en présence d'une structure pseudo-cubique, une répartition statistique des cations dans les lacunes octaédriques formées par les anions conduirait à une variété cubique.

En fait par décomposition de l'ammoniacate de strontium $Sr(NH_3)_6$, nous ne sommes pas parvenu à isoler une phase β pure comme dans le cas du calcium. Dans l'hypothèse d'un mélange α + β, l'étude radiocristallographique nécessiterait une comparaison des intensités des raies de diffraction X. En effet toutes les distances réticulaires déduites du spectre de la variété β, si celle-ci se formait, se retrouveraient dans celui de la variété α.

Comme nous le verrons plus loin, une étude par spectrométrie infrarouge nous a permis de déceler effectivement la présence à côté de α de cette variété β.

4) Amidure de baryum

Sa structure est inconnue. Dans les conditions dans lesquelles nous l'avons préparé l'amidure de baryum est en effet amorphe.

II - ETUDE DES AMIDURES ALCALINO-TERREUX PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

1) Amidures de calcium α et β

Les figures 18 et 19 représentent les spectres obtenus pour $Ca(NH_2)_2$ α et β, ainsi que pour les phases partiellement ou totalement deutériées correspondantes. Les intensités relatives, ainsi que les attributions proposées des bandes, sont rassemblées au tableau XII.

a) Vibrations internes

Dans le spectre d'absorption infrarouge de la variété quadratique α, les bandes correspondant aux vibrations fondamentales du groupement NH_2^- sont simples, elles sont dédoublées en revanche dans celui de la variété cubique β.

On constate en examinant les structures des deux variétés que dans l'un et l'autre cas les anions NH_2^- ont pour plus proches voisins trois ions Ca^{2+} situés aux sommets d'un octaèdre dont le centre est l'anion. Il n'existe, on le sait, que deux possibilités d'arrangements non équivalents de trois ions aux sommets d'un octaèdre : ils se placent tous les trois dans un plan diagonal ou constituent une face de l'octaèdre (fig. 20). Pour la phase α seule la première de ces possibilités est vérifiée. Pour la phase β par contre, les ions Ca^{2+} étant disposés de

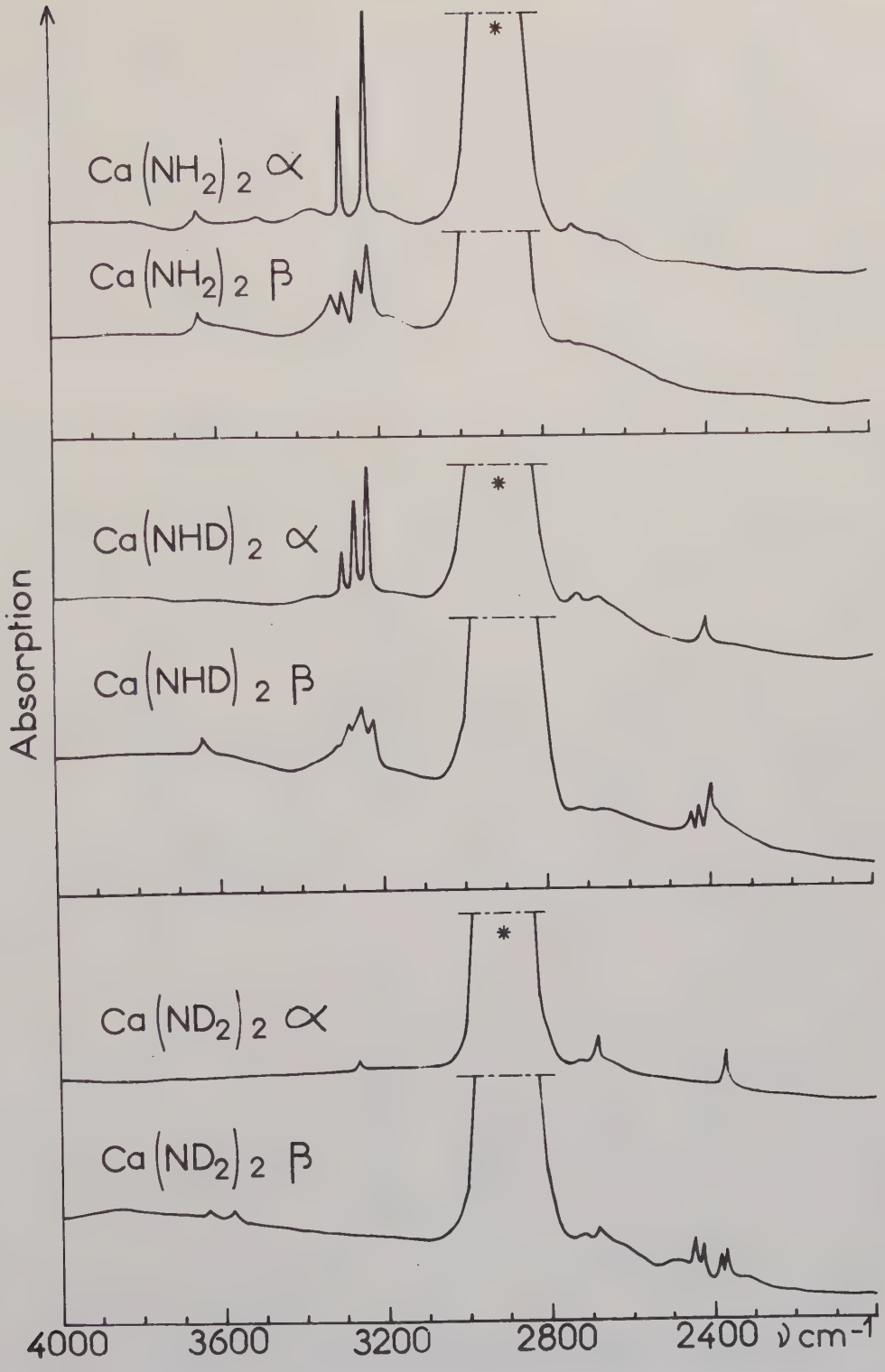

Ca(NH2)2 α
Ca(NH2)2 β
Ca(NHD)2 α
Ca(NHD)2 β
Ca(ND2)2 α
Ca(ND2)2 β
*
Absorption
4000
3600
3200
2800
2400
ν cm-1

Fig. 18

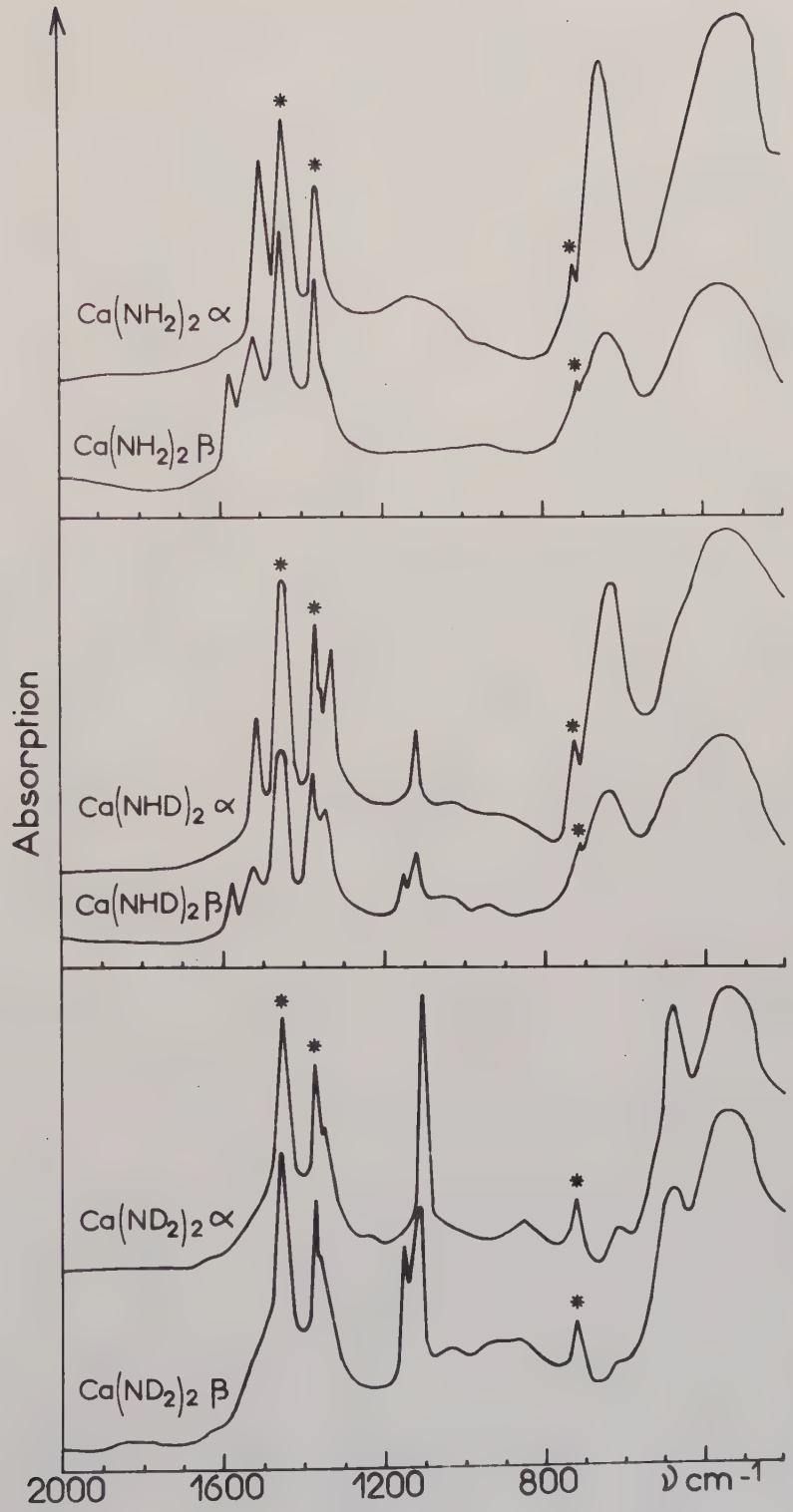

Absorption
Ca(NH2)2 α
Ca(NH2)2 β
Ca(NHD)2 α
Ca(NHD)2 β
Ca(ND2)2 α
Ca(ND2)2 β
2000
1600
1200
800
ν cm-1

Fig. 19

Tableau XII

$Ca(NH_2)_2$ α	Produit deutérié à 50 %	$Ca(ND_2)_2$ α	$Ca(NH_2)_2$ β	Produit deutérié à 50 %	$Ca(ND_2)_2$ β	Attribution
3290 F	3291 m		3318 m 3295 m	3315 f 3290 ep		ν_3 NH_2^-
	3261 F			3260 m		ν NH (NHD^-)
3228 F	3225 TF		3257 mF 3228 F	3226		ν_1 NH_2^-
	2425			2448 f 2428 f	2449 m 2428 m	ν_3 ND_2^-
				2390 mF		ν ND (NHD^-)
		2370 f		2370 ep	2387 m 2366 mF	ν_1 ND_2^-
1509 F	1509 m		1580 mF 1520 F	1580 m 1520 m		ν_2 NH_2^-
	1333 F			1340 F		ν_2 NHD^-
	1114 m	1114 F	1114 F	1155 m 1120 m	1155 mF 1120 F	ν_2 ND_2^-
655 F	630 F		640 mF	640 m		Libration de NH_2^-
	470 ep	480 F		480 ep	480 m	Libration de ND_2^-
345 Fl	345 Fl	340 Fl	350 Fl	350 Fl	345 Fl	ν M - N

Attribution des bandes d'absorption infrarouge des amidures de calcium α et β.
(Les fréquences données sont en cm^{-1})

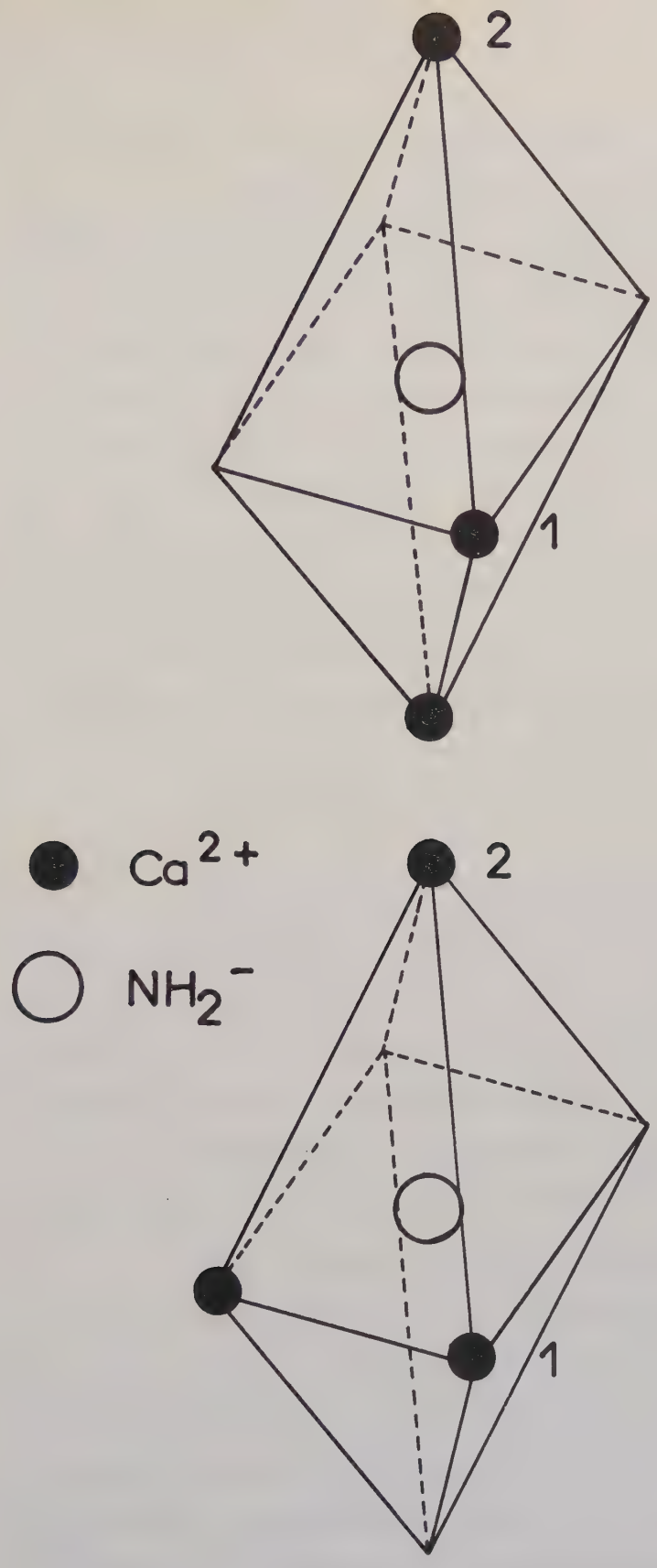


Fig. 20

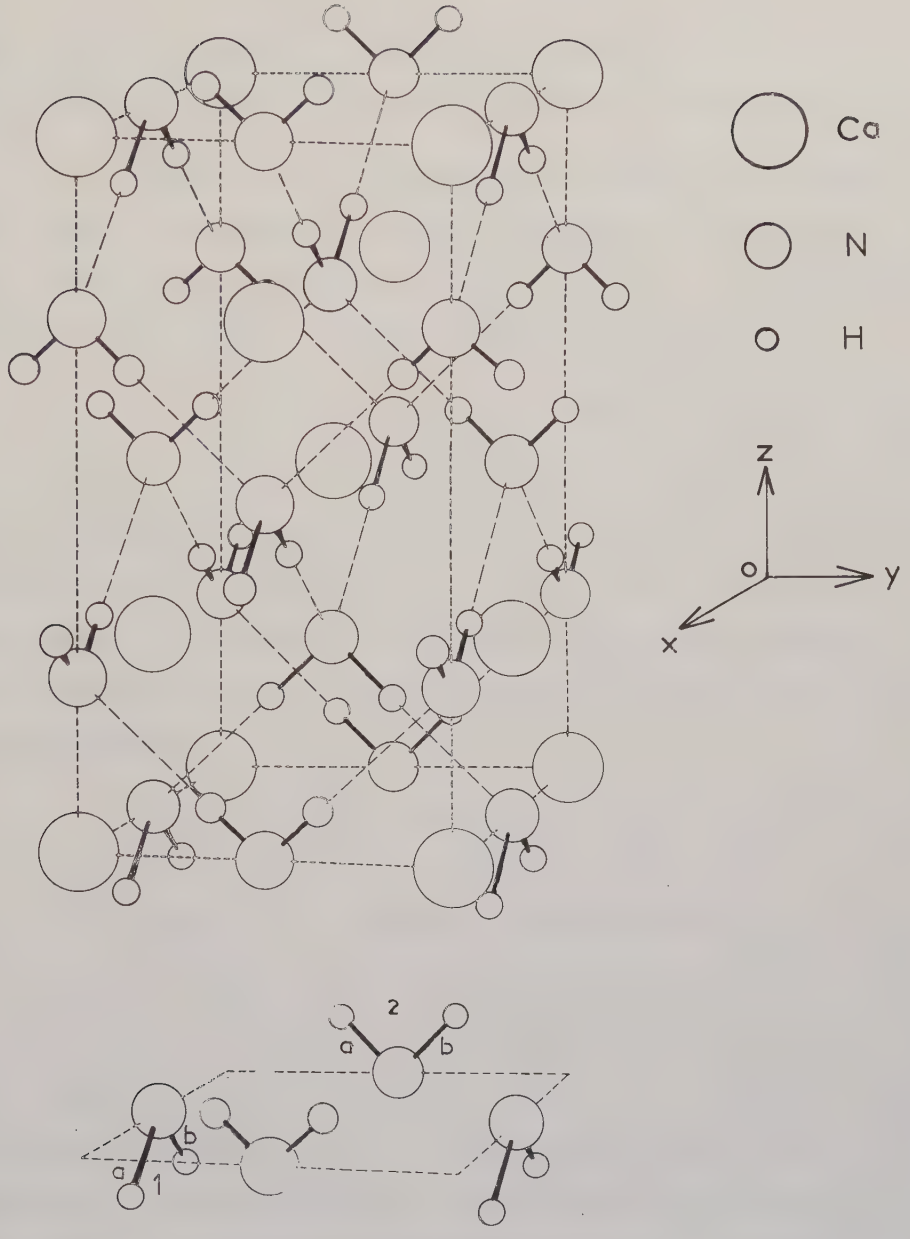
manière statistique, tous les sommets de l'octaèdre peuvent être occupés et, à courte distance, les deux arrangements deviennent possibles. Il était tentant d'expliquer ainsi le dédoublement des bandes d'absorption infrarouge observé dans le spectre de β pour les vibrations internes. Nous n'avons pas retenu cependant cette hypothèse : l'éclatement de fréquence $\Delta\nu$ est en effet sensiblement le même pour $Ca(NH_2)_2$ β et pour $Sr(NH_2)_2$ β, alors que la différence de taille permettait de prévoir des valeurs de $\Delta\nu$ différant sensiblement. Nous avons donc envisagé la possibilité d'interactions anioniques et précisé dans ce but la symétrie des deux structures en faisant intervenir les atomes d'hydrogène dont les spectres de diffraction X ne rendent pas compte. Cette étude a été entreprise en collaboration avec G. TURRELL.

α) Phase α

La symétrie d'un groupement NH_2^- isolé est C_{2v}. Si au sein d'une maille il conserve cette symétrie, il devra occuper un site possédant également la symétrie C_{2v}. Si un tel site ne pouvait exister au sein d'un réseau il faudrait du moins que soit respecté le principe de symétrie maximale. Nous abaisserons la symétrie de la maille jusqu'au maximum compatible avec la symétrie C_{2v} de l'ion isolé. Les groupements NH_2^- s'orienteront alors de manière à respecter cette règle.

Dans la phase $Ca(NH_2)_2$ α les huit groupements NH_2^- occupent en fait huit sites équivalents possédant la symétrie C_{2v}. L'examen de toutes les orientations possibles des groupements NH_2^- conservant à la maille la symétrie du groupe d'espace D_{4h}^{19} montre qu'il n'existe que deux arrangements compatibles avec la symétrie C_{2v} du site. Le premier est représenté à la figure 21. Le second, dans lequel deux liaisons N - H appartenant à deux groupements NH_2^- adjacents seraient opposés l'un à l'autre, peut être éliminé pour des raisons électrostatiques.

La figure 21 montre que dans la structure que nous propo-



Structure de $Ca(NH_2)_2$ α

Fig. 21

sons, structure qui se déduit exclusivement du motif anatase et des considérations de symétrie précédentes, chaque atome d'azote possède un environnement d'atomes d'hydrogène tétraédrique et fortement déformé.

Pour pouvoir interpréter le spectre d'absorption infrarouge obtenu nous avons entrepris une analyse de la structure de la phase α par la méthode du "facteur de groupe" (62, 63). Cette analyse basée sur le groupe d'espace D_{4h}^{19} est donnée au tableau XIII.

Les caractères χ_j sont déterminés après dénombrement des atomes de calcium et des groupements NH_2^- inchangés ou transformés en atomes ou en groupes équivalents par chaque opération de symétrie du groupe d'espace D_{4h}^{19}. Les 84 degrés de liberté donnent naissance à 20 vibrations internes dont la répartition apparaît à l'avant-dernière colonne du tableau. La répartition des ensembles irréductibles est la suivante :

$$\Gamma_{vib} = 4A_{1g} + 4B_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + 4B_{2u} + 2E_u$$

Seules les vibrations fondamentales A_{2u} et E_u sont actives en infrarouge et par conséquent nous pouvons attendre 6 vibrations internes ($4A_{2u}$ et $2E_u$) pour cette phase α. Le diagramme de corrélation entre les vibrations $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(A_1)$ et $\nu_3(B_2)$ de l'ion NH_2^- isolé et celles de l'ion NH_2^- au sein de la maille élémentaire est donné au tableau XIV, dans lequel nous avons souligné les vibrations actives en infrarouge. Il permet de conclure que les six vibrations internes actives en infrarouge relatives aux anions placés au sein de la maille proviennent de l'éclatement en deux composantes des trois vibrations internes fondamentales de l'ion NH_2^- isolé. Expérimentalement nous n'observons en fait qu'une seule composante pour chacune des vibrations ν_1, ν_2 et ν_3 ce qui implique que le couplage responsable de l'éclatement prévu est trop faible pour être observable sur le spectre d'absorption infrarouge.

L'examen de la maille élémentaire de $Ca(NH_2)_2$ α donnée à

Tableau XIII

D_{4h}^{19}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	$\sigma_h(y)$	$2\sigma_i$	$2\sigma(y)$	(γ) n_{total}	(γ) $n_{transl.}$	(γ) $n_{acoust.}$	(γ) $n_{rot.}$	(γ) $n_{vib.}$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6	2	0	0	4	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	2	0	0	2	0	Rz
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	8	4	0	0	4	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	2	0	0	2	0	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	16	6	0	4	2	(Rx Ry)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	2	0	0	2	0	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	8	3	1	0	4	Tz
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	2	0	0	2	0	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	6	2	0	0	4	
E_u	2	0	-2	0	0	2	0	2	0	0	12	5	1	4	2	Tx Ty
Total. mj	28	0	12	0	4	0	4	0	20	0						
Total. χ j	84	0	-12	0	-4	0	-4	0	20	0						
Transl. mj	12	0	12	0	4	0	4	0	12	0						
Transl. χ j	36	0	-12	0	-4	0	-4	0	12	0						

Tableau XIV

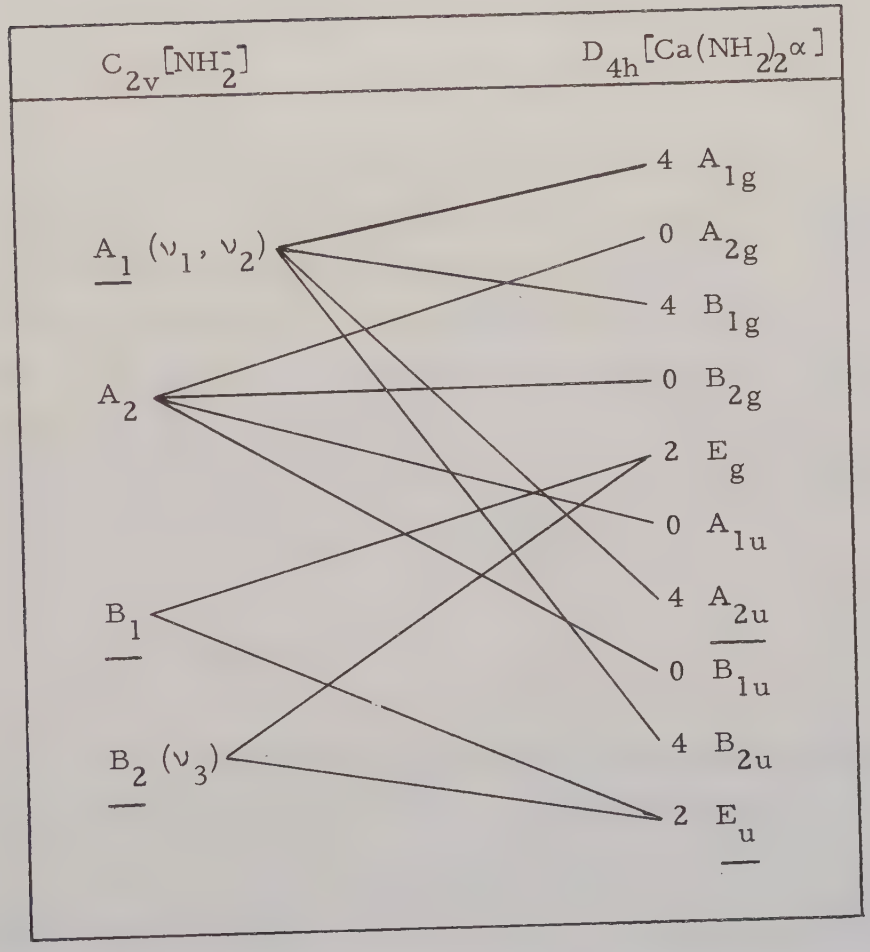


Diagramme de corrélation entre les vibrations internes de l'ion NH_2 isolé et celles de l'ion NH_2^- au sein du réseau $Ca(NH_2)_2\,\alpha$.

la figure 21 montre que celle-ci est formée de plans parallèles au plan xOy. Chacun d'eux contient deux groupements NH_2^- non équivalents qu'il n'est pas possible de transformer l'un en l'autre par une translation effectuée parallèlement à l'un des axes de la maille. L'application de la méthode du "facteur de groupe" à l'un de ces plans pris isolément permet de montrer que sa symétrie correspond à celle du groupe ponctuel D_{2d}, la distribution des représentations étant la suivante :

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + 2B_2 + E$$

Seules les vibrations fondamentales B_2 et E sont actives en infrarouge. On peut donc prévoir que le nombre de vibrations internes se limitera à trois pour les anions coplanaires, ce qui exclut la possibilité de couplage entre groupements NH_2^- de ce plan. Une telle possibilité se manifestera en revanche entre groupements NH_2^- situés dans deux plans parallèles voisins ; c'est donc ce dernier couplage qui serait à l'origine de l'éclatement des bandes d'absorption infrarouge prévu par la méthode du "facteur de groupe".

β) Phase β

L'étude radiocristallographique nous a amené à conclure que la phase $Ca(NH_2)_2$ β possédait une symétrie cubique et une structure de type NaCl lacunaire, son groupe d'espace étant O_h^5. Les groupements NH_2^- occupent dans un tel réseau des sites dont la symétrie est celle du groupe ponctuel O_h, mais en fait, la diffraction X ne permet pas de tenir compte des positions des atomes d'hydrogène en raison de leur faible facteur de diffusion. La symétrie réelle de la maille, qui dépend également des positions respectives des groupements NH_2^- ne peut être qu'inférieure à celle du groupe d'espace O_h^5 pour être compatible avec la symétrie C_{2v} de l'anion NH_2^-. La maille de symétrie la plus élevée qui vérifie cette condition correspond au groupe d'espace C_{2v}^1 (C_{4v}^{11} si les quatre sites cationiques sont occupés ou vacants).

La figure 22 indique la seule orientation possible des groupements NH_2^- au sein du réseau. Cette structure correspond à un arrangement cubique des cations, un plan sur deux étant vacant : les orientations des groupements NH_2^- sont en fait équivalentes dans les trois directions de l'espace dans un ordre à grande distance, propriété qui explique la symétrie cubique du réseau. Ces résultats correspondent aux données obtenues par voie radiocristallographique, mais justifient également les spectres d'absorption infrarouge.

L'analyse effectuée comme précédemment à l'aide de la méthode du "facteur de groupe" sur la base d'une structure de symétrie C_{2v}^1 est reproduite au tableau XV. Les 42 degrés de liberté donnent naissance à 12 vibrations internes dont la répartition apparaît à l'avant-dernière colonne de droite du tableau :

$$\Gamma_{vib} = 8\,A_1 + 2\,B_1 + 2\,B_2$$

Toutes ces vibrations fondamentales sont actives en infrarouge et par conséquent nous prévoirons 12 vibrations internes pour cette phase β. Le diagramme de corrélation donné au tableau XVI montre que les 12 vibrations internes actives en infrarouge relatives aux anions placés au sein de la maille proviennent de l'éclatement en quatre composantes des trois vibrations internes fondamentales de l'ion NH_2^- isolé. Expérimentalement nous n'observons cependant que deux composantes pour chacune de ces vibrations.

La figure 22 montre que la maille élémentaire de la phase β est formée, comme celle de la phase α, de plans parallèles au plan xOy contenant chacun deux groupements NH_2^- non équivalents. L'analogie des positions des groupements NH_2^- dans les deux réseaux permet de penser que le premier des éclatements prévus des bandes d'absorption infrarouge a la même origine que celui déterminé pour la phase α : couplage de deux groupements NH_2^- non équivalents dans deux plans parallèles adjacents. Comme dans le cas de la phase α nous pouvons admettre en raison de l'analogie des structures que ce couplage est trop

Tableau XV

C_{2v}^{1}	E	C_2	σ	σ	$n_{total}^{(\gamma)}$	$n_{transl.}^{(\gamma)}$	$n_{acoust.}^{(\gamma)}$	$n_{rot.}^{(\gamma)}$	$n_{vib.}^{(\gamma)}$	
A_1	1	1	1	1	14	5	1	0	8	Tz
A_2	1	1	-1	-1	4	0	0	4	0	Rz
B_1	1	-1	1	-1	12	5	1	4	2	Tx Ry
B_2	1	-1	-1	1	12	5	1	4	2	Ty Rx
Total mj	14	6	10	10						
Total χj	42	-6	10	10						
Transl. mj	6	6	6	6						
Transl. χj	18	-6	6	6						

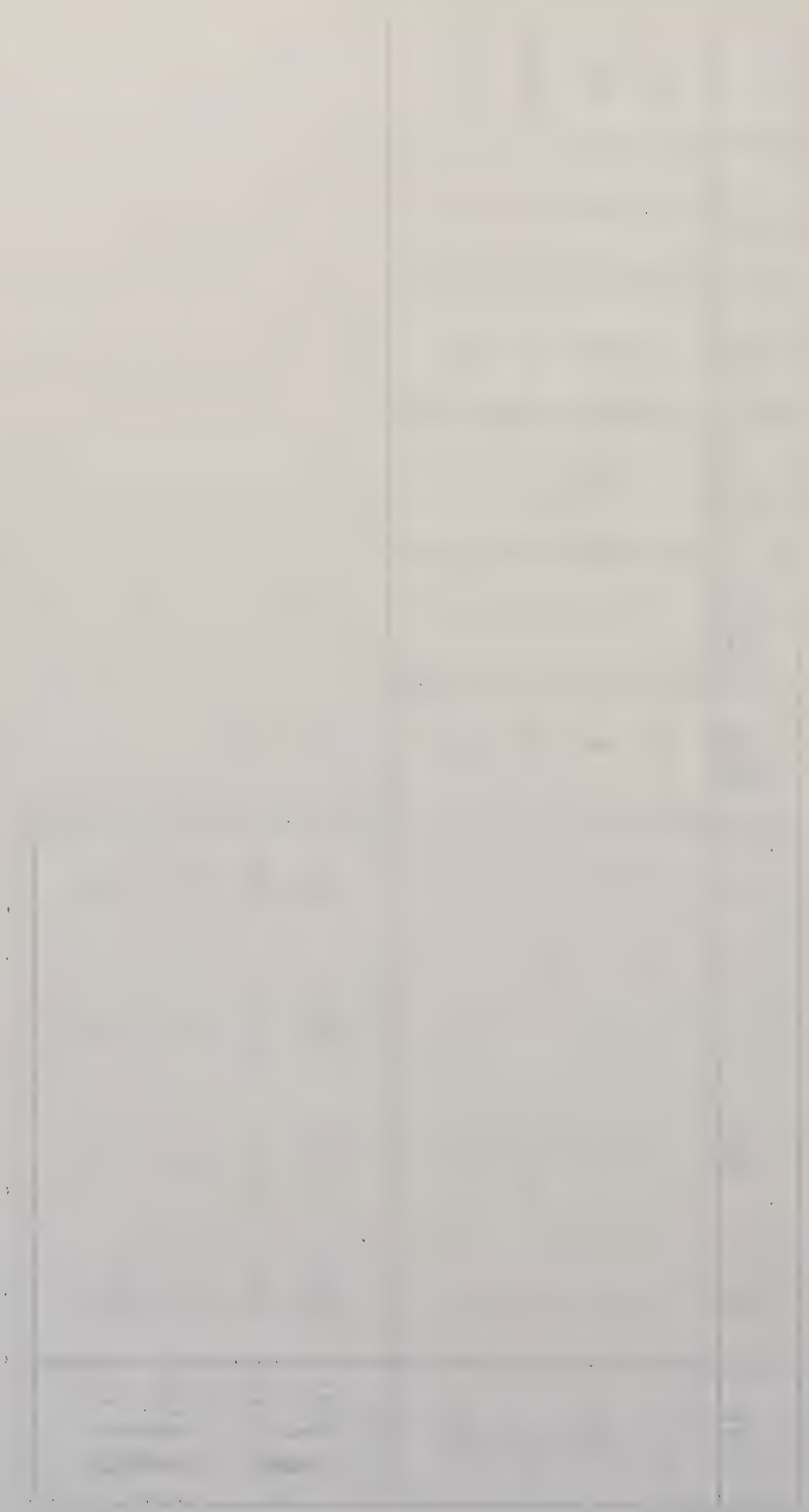


Tableau XVI

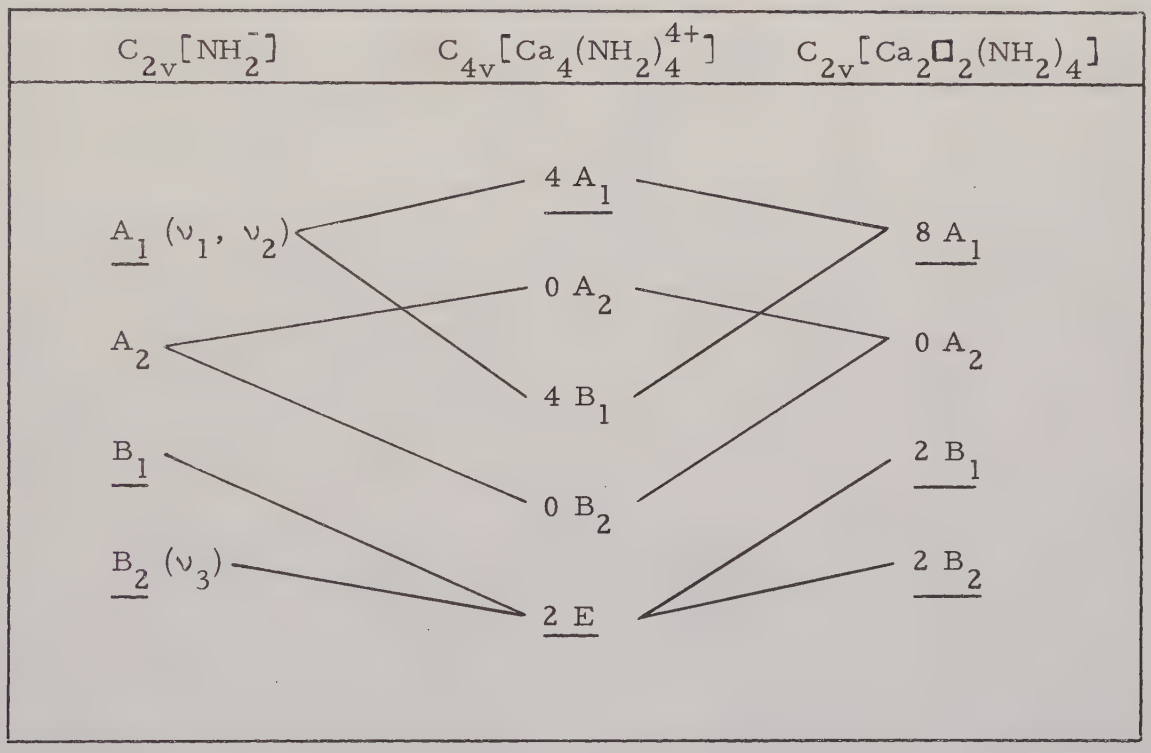
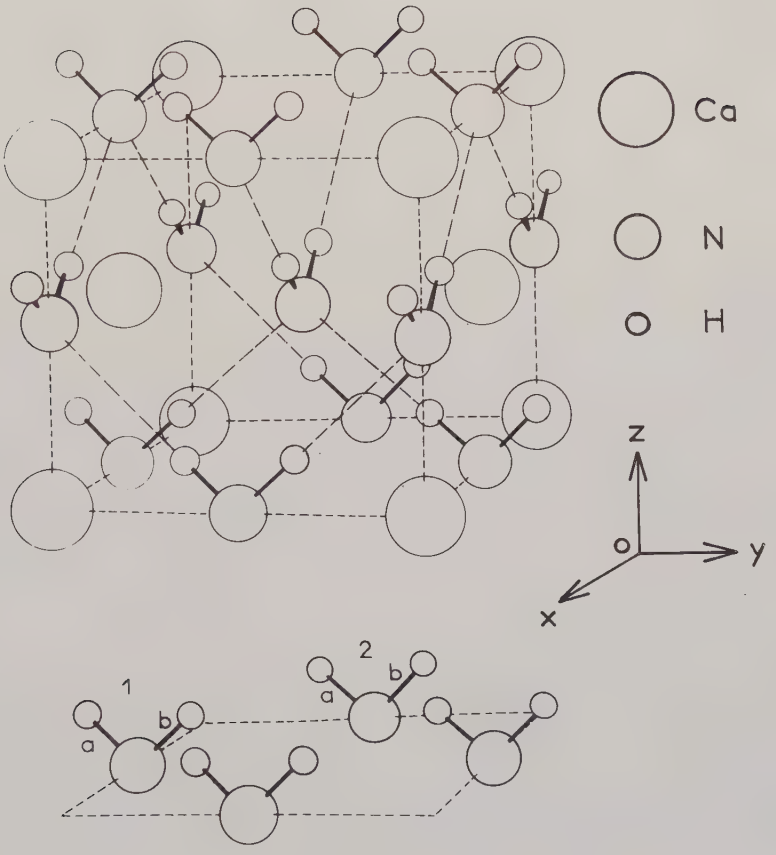


Diagramme de corrélation entre les vibrations internes de l'ion NH_2^- isolé et celles de l'ion NH_2^- au sein du réseau $Ca(NH_2)_2$ β.



Structure de $Ca(NH_2)_2$ β

Fig. 22

faible pour que l'éclatement qui lui correspond soit observable expérimentalement. L'utilisation de la méthode du "facteur de groupe" à un des plans pris isolément permet de conclure qu'à l'inverse de ce que nous avons constaté pour la phase α, il existe pour la phase β une possibilité de couplage entre deux groupements NH_2^- voisins d'un même plan. Sa symétrie correspond en effet à celle du groupe ponctuel C_{2v}, elle entraîne l'ensemble de représentations irréductibles suivant :

$$\Gamma_{vib} = 4\,A_1 + 2\,B_2$$

Les vibrations fondamentales A_1 et B_2 sont toutes deux actives en infrarouge, on peut donc s'attendre à l'apparition de six vibrations internes pour les groupements NH_2^- d'un même plan, propriété qui implique un couplage entre groupements non équivalents de ce plan. C'est donc ce dernier couplage qui serait à l'origine du seul dédoublement des bandes d'absorption infrarouge observé expérimentalement pour la phase β.

Par ailleurs ces bandes sont plus larges que celles observées pour la phase α ; cet élargissement résulte sans doute de la distribution statistique des ions calcium et des lacunes au sein du réseau. Les deux distributions schématisées à la figure 20 étant celles qui sont les plus probables.

Dans le spectre des composés deutériés toutes les vibrations internes fondamentales sont bien résolues à l'exception de la vibration ν_3 de la phase α. Cette bande n'a pu être observée que sur le spectre du composé deutérié à 50 %.

Les résultats donnés par la règle des produits sont rassemblés au tableau XVII, ils sont en bon accord avec la théorie.

Remarque

Les résultats obtenus concordent avec les observations relatives aux stabilités respectives des deux variétés α et β. Nous avons

remarqué plus haut en effet que la phase β, cristallographiquement plus symétrique, était cependant métastable par rapport à α. L'étude infrarouge montre qu'en fait la symétrie de la maille, compte tenu des positions des atomes d'hydrogène, est D_{4h}^{19} pour la phase α et C_{2v}^{1} pour la phase β, qui est donc la variété la moins symétrique.

b) Vibrations externes

Les spectres d'absorption infrarouge des deux variétés α et β de l'amidure de calcium présentent deux bandes larges dans la région spectrale de basse fréquence.

L'une d'elles se situe aux environs de 650 cm^{-1}, on la retrouve vers 480 cm^{-1} pour le composé deutérié. Nous l'attribuons à une libration de l'ion NH_2^-. I étant le moment d'inertie par rapport à l'axe autour duquel s'effectue la libration on doit en effet, dans l'approximation de la séparation des vibrations internes et externes, vérifier l'égalité (64) :

$$\frac{\nu'_{D\ lib}}{\nu_{H\ lib}} = \sqrt{\frac{I_H}{I_D}}$$

résultat que nous vérifions effectivement (tableau XVII).

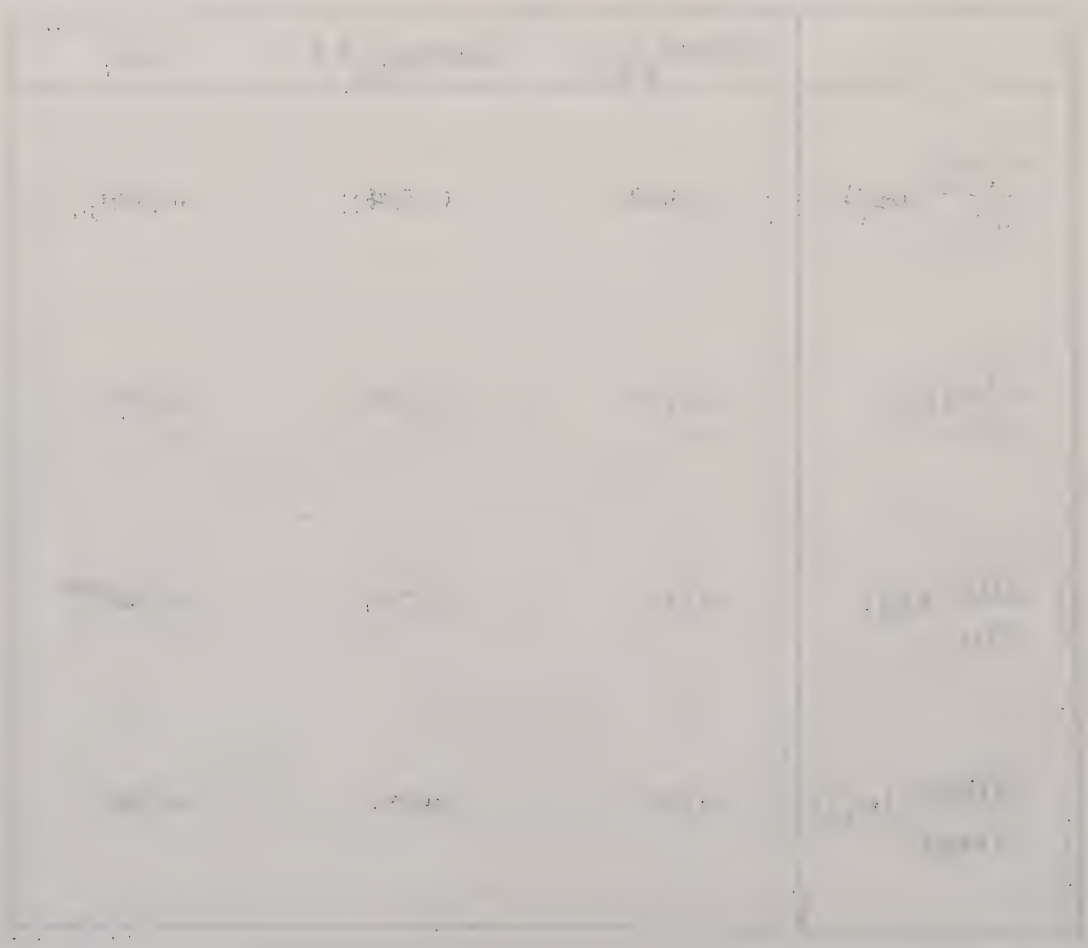
L'autre bande observée, située vers 345 cm^{-1}, n'est pas sensible à la deutériation, elle provient donc probablement d'une vibration du réseau et plus précisément d'une vibration de valence Ca - N. L'approximation de la règle des produits est limitée ici par le fait qu'il est difficile de déterminer avec précision le centre de ces bandes, qui sont larges ; les résultats expérimentaux sont cependant en assez bon accord avec les valeurs calculées (tableau XVII).

Tableau XVII

	$Ca(NH_2)_2$ α	$Ca(NH_2)_2$* β	calc.
$\frac{\nu'_1 \nu'_2}{\nu_1 \nu_2}$ (A_1)	0,542	0,538	0,530
$\frac{\nu'_3}{\nu_3}$ (B_2)	0,737	0,738	0,736
$\frac{\nu'_{lib}}{\nu_{lib}}$ (A_2)	0,73	0,75	0,707**
$\frac{\nu'_{trans}}{\nu_{trans}}$ (A_1)	0,98	0,99	0,943

* Calcul effectué sur la moyenne des deux composantes
** Calcul effectué pour une libration autour de l'axe C_2

pplication de la règle des produits aux spectres infrarouge des phases $Ca(NH_2)_2$ α et β.



2) Amidures de strontium α et β

Les figures 23 et 24 donnent les spectres obtenus. Le tableau XVIII comporte les fréquences, les intensités relatives, ainsi que les attributions proposées.

L'analogie structurale des variétés α des amidures de strontium et de calcium nous avait laissé espérer la possibilité d'isoler une phase $Sr(NH_2)_2$ β. En fait cette variété n'avait pu être mise en évidence lors de l'étude radiocristallographique. Nous avions fait remarquer qu'une étude des intensités relatives des raies de diffraction X du produit obtenu par décomposition thermique de l'ammoniacate $Sr(NH_3)_6$ eût été nécessaire pour vérifier la présence simultanée des deux phases.

Or nous constatons que le spectre d'absorption infrarouge de $Sr(NH_2)_2$ α préparé par action à 25°C du strontium métallique sur l'ammoniac liquide présente des bandes de vibrations internes fines et simples ; celui de l'amidure obtenu par décomposition de l'ammoniacate de strontium est caractérisé en revanche par un dédoublement de toutes les bandes observées. L'analogie de ce spectre avec celui de $Ca(NH_2)_2$ β et la présence sur le spectre de diffraction X correspondant de toutes les raies caractérisant la phase α, nous permettent de penser que nous sommes effectivement en présence d'un mélange de deux variétés α et β. Dans cette hypothèse, et toujours par analogie avec les deux variétés de $Ca(NH_2)_2$, un traitement thermique devait favoriser la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$, et amener la disparition des bandes d'absorption infrarouge qui caractérisent la variété β. C'est effectivement ce que nous vérifions. Après une chauffe de quelques heures sous atmosphère inerte à 150°C le spectre observé, caractérisé par des bandes simples, est exclusivement celui de $Sr(NH_2)_2$ α. Les bandes d'absorption infrarouge situées à 3292, 3234 et 1567 cm^{-1} sont donc effectivement attribuables à la phase β dans le mélange α + β.

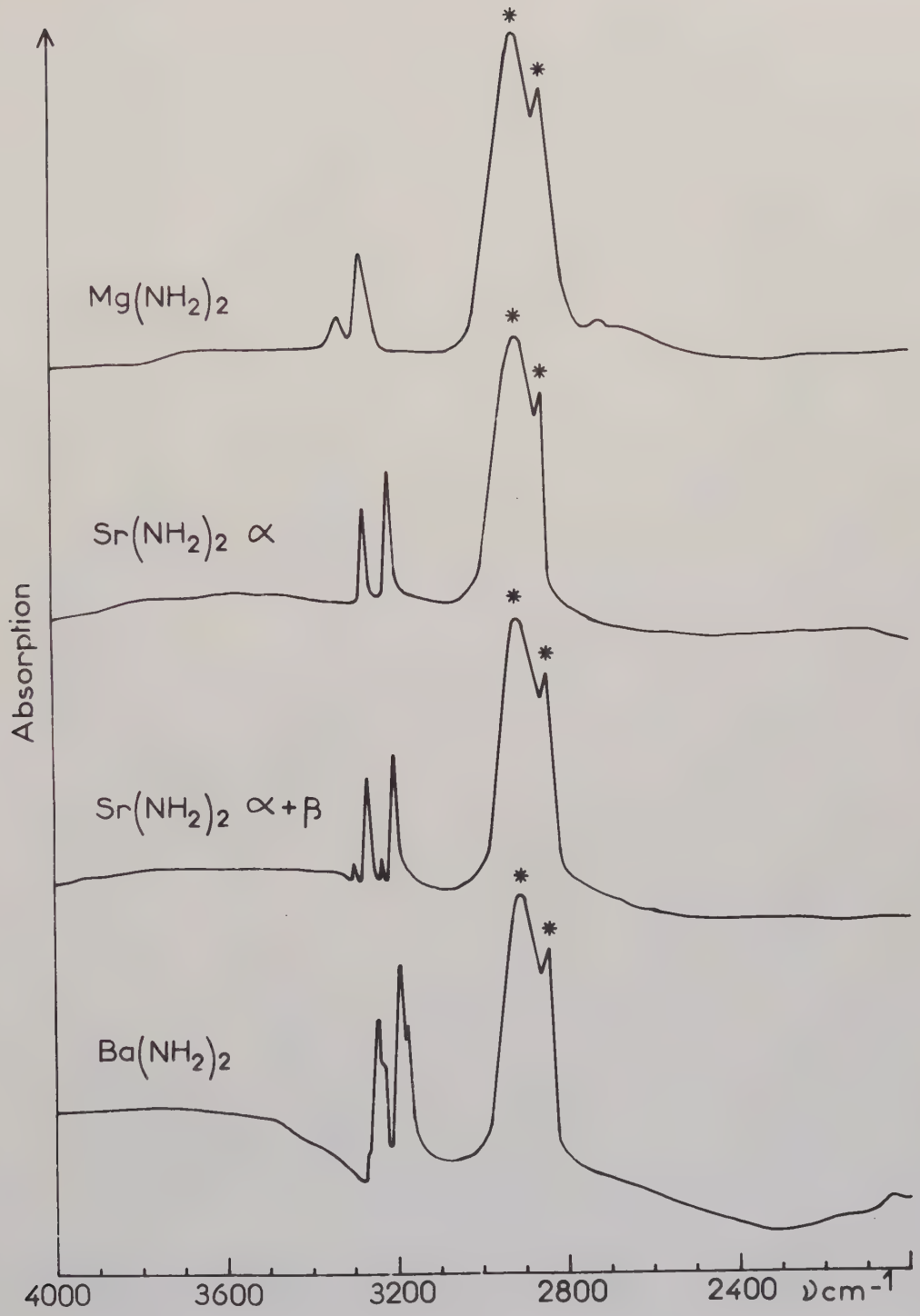

Mg(NH2)2
Sr(NH2)2 α
Sr(NH2)2 α+β
Ba(NH2)2
Absorption
4000
3600
3200
2800
2400
ν cm-1

Fig. 23

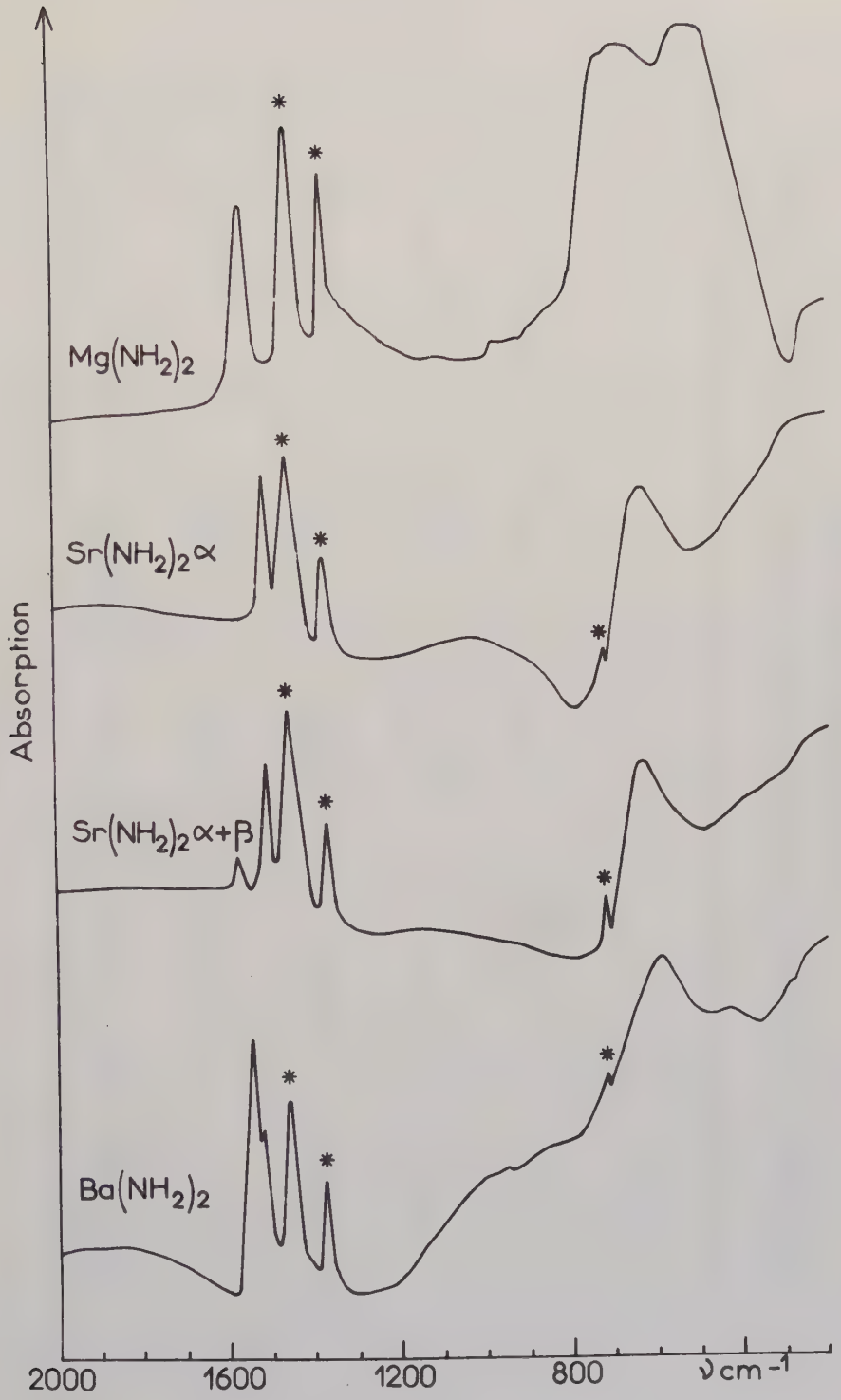

Absorption
Mg(NH2)2
Sr(NH2)2α
Sr(NH2)2α+β
Ba(NH2)2
2000
1600
1200
800
ν cm-1

Fig. 24

Tableau XVIII

$Mg(NH_2)_2$	$Sr(NH_2)_2\ \alpha$	$Sr(NH_2)_2\ \alpha+\beta$	$Ba(NH_2)_2$	Attribution
3323 F	3267 F	3292 f 3267 F	3245 F 3235 mF	$\nu_3\ NH_2^-$
3270 F	3206 F	3234 f 3206 F	3198 F 3180 mF	$\nu_1\ NH_2^-$
1556 F	1505 F	1567 f 1505 F	1545 F 1520 ep	$\nu_2\ NH_2^-$
665 F	624 mF	624 mF	590 mF	libration de NH_2^-
510 F e				ν M - N

Attribution des bandes d'absorption infrarouge des amidures de magnésium, de strontium et de baryum.

3) Amidures de magnésium et de baryum

Les figures 23 et 24 reproduisent les spectres d'absorption infrarouge obtenus. Les attributions proposées sont réunies au tableau XVIII. Elles ont été déterminées par comparaison avec l'amidure de calcium.

L'amidure de magnésium présente des bandes simples mais plus larges que celles des amidures de calcium α et de strontium α, propriété qui résulte sans doute de la mauvaise cristallisation de ce composé.

L'existence de deux composantes pour chacune des vibrations internes de l'amidure de baryum est vérifiée, quel que soit son mode de préparation. Elle peut être due à des couplages analogues à ceux observés pour $Ca(NH_2)_2$ β et $Sr(NH_2)_2$ β. Nous attribuons les fréquences situées à 3 245 et 3 235 cm^{-1} à la vibration ν_3 de NH_2^- et celles placées à 3 198 et 3 180 cm^{-1} à la vibration ν_1. Le couplage vibrationel dû à l'interaction entre ions NH_2^- voisins devait être plus faible ici encore que le couplage entre protons d'un même ion. On retrouve ainsi pour ce dernier un écart de fréquence $\Delta\nu = \nu_3 - \nu_1$ voisin de 60 cm^{-1} et du même ordre de grandeur que celui observé pour les autres amidures.

Comme pour le composé du calcium, la fréquence attribuée à la libration de l'ion NH_2^- paraît trop élevée pour pouvoir correspondre à une rotation libre de l'ion NH_2^- au sein du cristal de $Ba(NH_2)_2$. Cette remarque permet de suggérer une interprétation possible du dédoublement des bandes de vibrations fondamentales : la rotation n'étant pas libre, on peut penser qu'il existe dans le réseau deux positions privilégiées du groupement NH_2^-.

La finesse des bandes NH implique l'absence de liaisons hydrogène dans tous les amidures alcalino-terreux étudiés. Ce résultat est compatible avec les distances minimales N - N connues qui sont supérieures à 3,64 Å.

4) Détermination des constantes de force de l'ion NH_2^- dans les amidures alcalino-terreux

a) Calcul général

Les résultats des calculs effectués pour les diverses valeurs de l'angle $\alpha = \widehat{HNH}$ retenues au chapitre I sont rassemblés au tableau XIX. Les calculs relatifs aux phases présentant un dédoublement des bandes fondamentales ont été effectués à partir de fréquences moyennes.

La constante k_r relative à la vibration de valence diminue du magnésium au baryum et comme pour les amidures alcalins une relation linéaire semble apparaître entre cette constante et les rayons ioniques des cations, k_r diminuant quand le rayon ionique augmente (fig. 25).

b) Etude particulière des amidures de calcium

Nous avons montré précédemment que les mailles élémentaires des deux phases α et β de l'amidure de calcium, présentent des plans parallèles au plan xOy contenant chacun deux groupements NH_2^- non équivalents : $(NH_2)_1$ et $(NH_2)_2$ (fig. 21 et 22). Nous avons calculé les constantes de force liées aux interactions de ces deux groupements pour chacune de ces deux phases.

En utilisant les coordonnées internes

$$\tilde{R} = (\Delta r_{1_a},\ \Delta r_{1_b},\ \Delta r_{2_a},\ \Delta r_{2_b})$$

définies à partir des vibrateurs des figures 21 et 22, la matrice F qui caractérise l'énergie potentielle prend la forme :

$$F = \begin{pmatrix} k_r & k_{r-r} & F & F' \\ k_{r-r} & k_r & F' & F \\ F & F' & k_r & k_{r-r} \\ F' & F & k_{r-r} & k_r \end{pmatrix} \qquad [1]$$

Tableau XIX

$M-(NH_2)_2$	ν_1 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\alpha/2$	k_r (md/Å)			k_{r-r} (md/Å)			$k_{\alpha/\rho}$ 2 (md/Å)		
					50°90	52°30	53°80	50°90	52°30	53°80	50°90	52°30	53°80
$Mg(NH_2)_2$	3270	3323	1556		6,02	6,02	6,02	-0,014	0,005	0,025	$0,66_2$	$0,66_0$	$0,65_7$
$Ca(NH_2)_2$ α	3228	3290	1509		5,88	5,89	5,89	-0,031	-0,012	0,007	$0,62_2$	$0,62_0$	$0,61_8$
$Ca(NH_2)_2$ β	3242,5	3306,5	1550		5,94	5,94	5,94	-0,034	-0,015	0,004	$0,65_7$	$0,65_5$	$0,65_2$
$Sr(NH_2)_2$ α	3206	3267	1505		5,80	5,80	5,80	-0,029	-0,011	0,008	$0,61_9$	$0,61_7$	$0,61_5$
$Sr(NH_2)_2$ β	3220	3279,5	1536		5,85	5,85	5,85	-0,017	-0,008	0,011	$0,64_5$	$0,64_3$	$0,64_1$
$Ba(NH_2)_2$	3186	3240	1532		5,72	5,72	5,72	-0,017	-0,006	0,020	$0,64_2$	$0,63_9$	$0,65_2$

Constantes de force de l'ion NH_2^- dans les amidures alcalino-terreux.

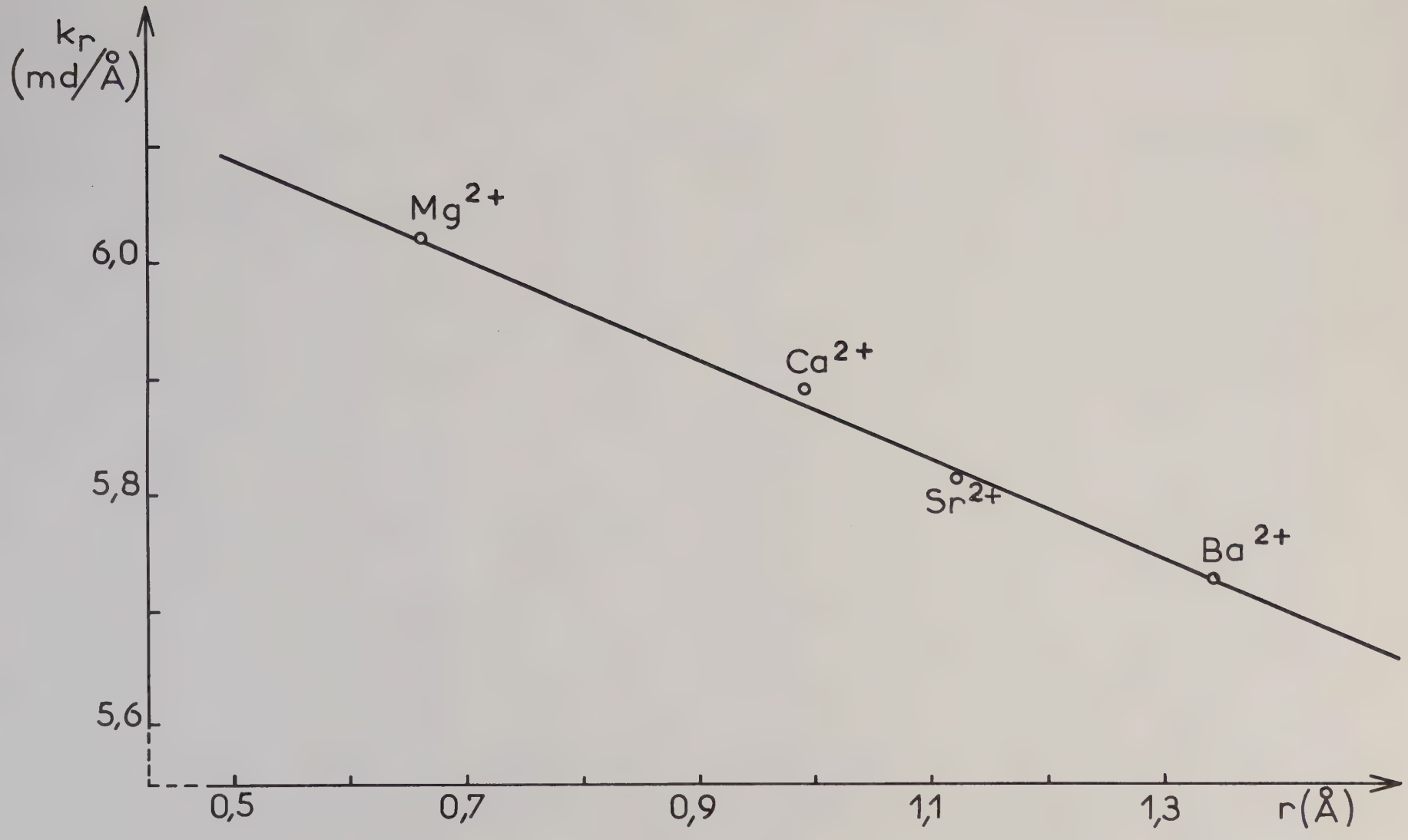


Fig. 25

k_r est la constante de force de valence N - H, k_{rr} la constante d'interaction des deux vibrateurs N - H d'un même ion : $(NH)_{1a}$, $(NH)_{1b}$ ou $(NH)_{2b}$, F est la constante de force d'interaction interionique de type $(NH)_{1a}$, $(NH)_{2a}$ ou $(NH)_{1b}$, $(NH)_{2b}$ et F' la constante de force d'interaction de type $(NH)_{1a}$, $(NH)_{2b}$ ou $(NH)_{1b}$, $(NH)_{2a}$.

Pour la phase α F = F' = 0, puisque nous avons montré qu'il n'y a aucune interaction entre groupements NH_2^- d'un même plan, pour la phase β ces constantes sont liées à l'éclatement de fréquence observé pour les vibrations internes de NH_2^-.

En utilisant pour chaque groupement NH_2^- les coordonnées de symétrie interne S = UR, la matrice $\mathcal{F}$ prend une nouvelle forme (2). U est la matrice permettant de passer des coordonnées internes indépendantes R_i, qui définissent une matrice colonne R, aux coordonnées symétriques indépendantes S_i, qui définissent une matrice colonne S.

$$\mathcal{F} = U F \tilde{U} = \begin{pmatrix} k_r + k_{rr} & F + F' & 0 & 0 \\ F + F' & k_r + k_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_r - k_{rr} & F - F' \\ 0 & 0 & F - F' & k_r - k_{rr} \end{pmatrix} \qquad [2]$$

Cette matrice $\mathcal{F}$ est divisée en deux sous-matrices suivant les coordonnées d'espèce A_1 et B_2 liées respectivement aux vibrations ν_1 et ν_2 d'une part, ν_3 d'autre part. Dans ce système de coordonnées la matrice G est diagonale :

$$G = \begin{pmatrix} \mu_H + \mu_N(1+\cos\alpha) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_H + \mu_N(1+\cos\alpha) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_H + \mu_N(1-\cos\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_H + \mu_N(1-\cos\alpha) \end{pmatrix}$$

avec pour éléments :

$$G_{A1} = \mu_H + \mu_N (1 + \cos \alpha)$$

$$G_{B2} = \mu_H + \mu_N (1 - \cos \alpha)$$

où μ_H et μ_N sont les masses réduites des atomes d'hydrogène et d'azote, α est l'angle de valence $\widehat{H-N-H}$.

Pour la phase β l'éclatement des vibrations fondamentales ν_1 et ν_3 est donné en première approximation par les expressions suivantes :

$$\Delta\nu_1 \simeq (F' + F)\, G_{A1} / (4\pi^2 \nu_1) \qquad [3]$$

$$\Delta\nu_3 \simeq (F' - F)\, G_{B2} / (4\pi^2 \nu_3) \qquad [4]$$

La résolution de l'équation déterminante $|GF - E\lambda| = 0$ pour diverses valeurs de l'angle α conduit pour les constantes de force aux valeurs données au tableau XX.

Toutes ces constantes de force ont été calculées en utilisant les fréquences données par l'expérience. Pour les composés deutériés les bandes d'absorption des vibrations internes ont une très faible intensité et leur fréquence ne peut être mesurée avec précision. Bien que les constantes de force calculées pour $Ca(ND_2)_2$ α et β soient, compte tenu des erreurs expérimentales, en bon accord avec les résultats du tableau XX, il faut cependant être prudent et ne pas leur accorder une très grande précision ; c'est pourquoi nous ne les avons pas fait figurer dans nos conclusions. En utilisant les valeurs de F et F' données au tableau XX, on obtient en fait pour $Ca(ND_2)_2$ β des différences de fréquences de valence $\Delta\nu_1 = 21$ cm^{-1} et $\Delta\nu_3 = 17$ cm^{-1} ; expérimentalement cet écart était de 21 ± 4 cm^{-1} pour chacune des vibrations fondamentales, valeur qui est donc en assez bon accord avec la théorie.

L'éclatement des vibrations internes fondamentales de $Ca(NH_2)_2$ β ayant été expliqué par des interactions entre groupements NH_2^- d'un même plan et une structure ayant été proposée pour cette phase sur la base de l'étude spectroscopique, il était tentant de chercher à

Tableau XX

Phase	α (°)	k_r (md/Å)	k_{r-r} (md/Å)	F (md/Å)	F' (md/Å)	F'/F obs.	F'/F calc.(1)
$Ca(NH_2)_2$ α	101,8	5,89	- 0,031	0,000	0,000	-	-
	104,6	5,89	- 0,012	0,000	0,000	-	-
	107,6	5,89	+ 0,007	0,000	0,000	-	-
$Ca(NH_2)_2$ β	101,8	5,95	- 0,034	0,0056	0,0472	8,4	9
	104,6	5,95	- 0,019	0,0058	0,0473	8,2	12
	107,6	5,95	+ 0,005	0,0059	0,0473	8,1	19

(1) Valeurs calculées à partir des équations (8) et (9)

Constantes de force de l'ion NH_2^- dans $Ca(NH_2)_2$ α et β

calculer l'amplitude de cet éclatement en se basant sur un modèle simple dans lequel n'interviendraient que les forces interioniques dipôle - dipôle.

Si nous considérons deux dipôles 1 et 2, l'énergie potentielle de leur interaction peut prendre la valeur :

$$\nu' = - \frac{\mu_1 \mu_2}{d^2} (2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\chi)$$

dans laquelle μ_1 et μ_2 sont les moments dipôlaires de ces deux dipôles, θ_1 et θ_2 les angles que les directions de μ_1 et μ_2 font avec la droite joignant leur centre, χ l'angle formé par les projections des moments dipôlaires sur le plan perpendiculaire à cette droite des centres et d leur distance (fig. 26) (65). Si on considère chaque groupement NH_2^- comme formé de deux dipôles a et b (fig. 26) le potentiel dû à une interaction de type $(NH)_{1a}$, $(NH)_{2a}$ entre les dipôles de deux groupements $(NH_2^-)_1$ et $(NH_2^-)_2$ voisins s'exprime de la manière suivante :

$$\nu'_{aa} = \frac{\mu_{1a} \mu_{2a}}{d^3} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2}) \qquad [6]$$

Pour une interaction de type $(NH)_{1a}$, $(NH)_{2b}$:

$$\nu'_{ab} = \frac{\mu_{1a} \mu_{2b}}{d^3} [\sin^2 \frac{\alpha}{2} + (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2})^{1/2} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2})^{1/2}] \qquad [7]$$

En considérant les moments dipôlaires comme une fonction de la longueur des liaisons correspondantes et en négligeant l'anharmonicité, on obtient les expressions suivantes des constantes de force :

$$F = \frac{1}{d^3} (\frac{\partial \mu}{\partial r})_0^2 (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2}) \qquad [8]$$

$$F' = \frac{1}{d^3} (\frac{\partial \mu}{\partial r})_0^2 [\sin^2 \frac{\alpha}{2} + (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2})^{1/2} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2})^{1/2}] \qquad [9]$$

On remarque que le rapport F'/F est fonction uniquement

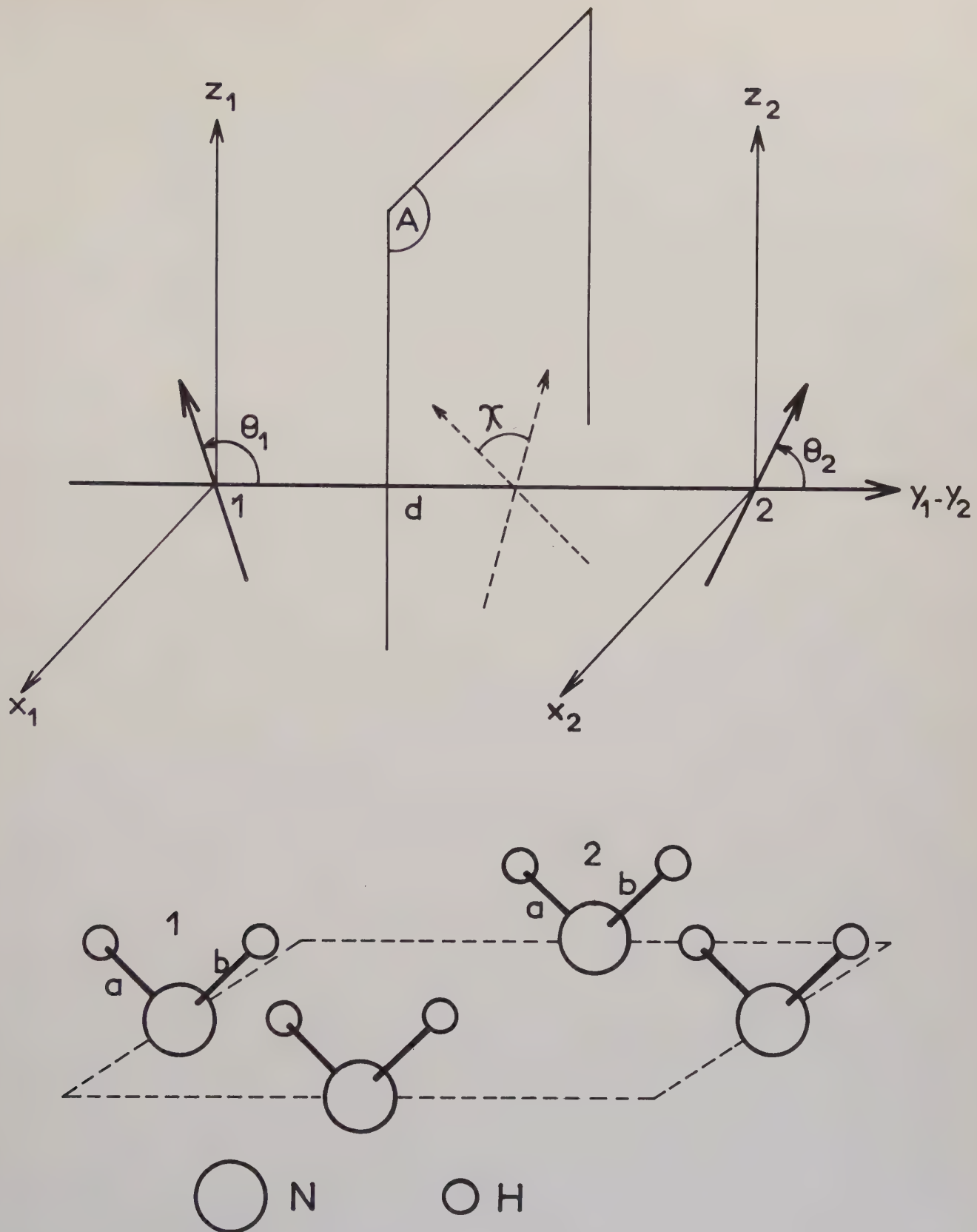


Fig. 26

des valeurs expérimentales de F' et de F données au tableau XX. Nous avons donc là une méthode nous permettant de déterminer graphiquement l'angle de liaison α, méthode d'autant plus précise que la fonction obtenue en divisant l'équation [9] par l'équation [8] est très sensible à la variation de α (fig. 27). L'incertitude sur le résultat ($\alpha = 102 \pm 2°$) provient de l'erreur expérimentale inhérente aux écarts de fréquence $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_3$ mesurés entre les deux composantes de ces vibrations.

La valeur obtenue pour α est légèrement inférieure à l'angle de liaison déterminé pour la molécule de NH_3 (107°). Cet écart s'explique naturellement par la présence de deux doublets non engagés au lieu d'un dans le groupement NH_2^-.

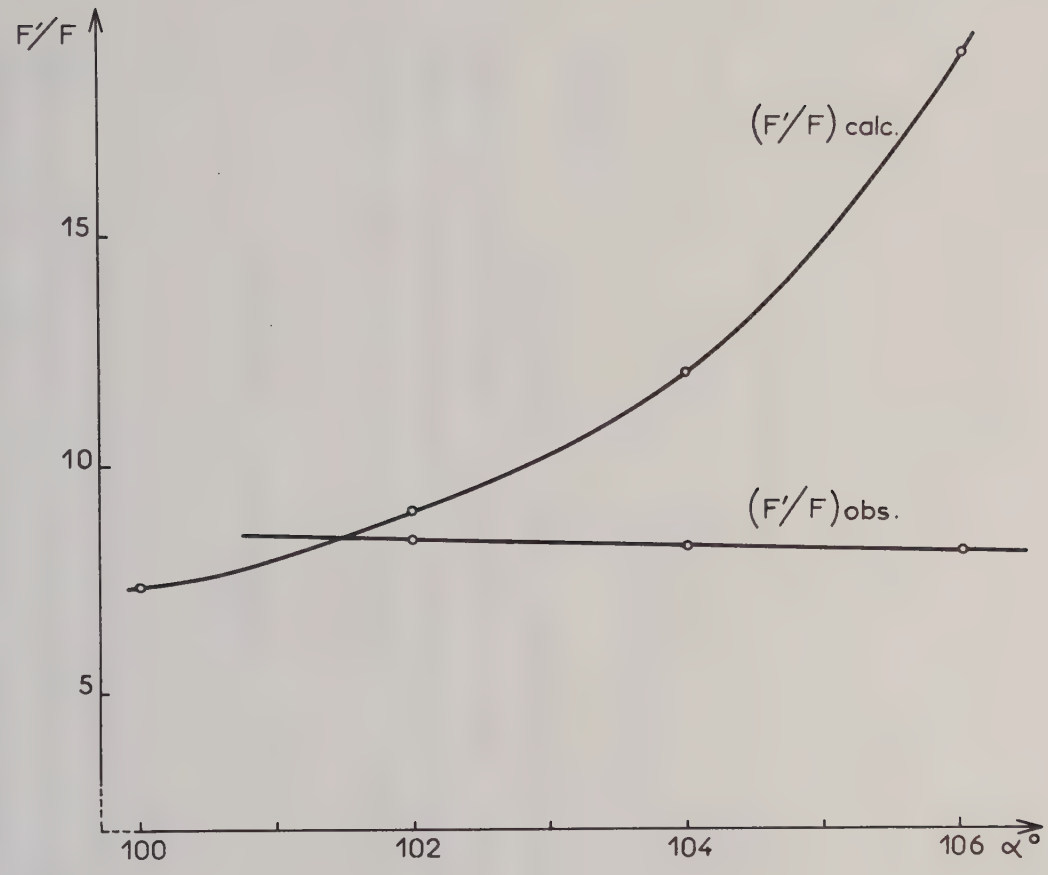


Fig. 27

III - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES AMIDURES DE CALCIUM ET DE STRONTIUM

Nous avons étudié la résonance protonique des amidures de calcium α et β, ainsi que celle de l'amidure de strontium α. Les mesures ont été effectuées par J. DUFOURQ au Laboratoire de M. LEMANCEAU (66).

Les spectres ont été enregistrés à 25 MHz. $Ca(NH_2)_2$ α et $Sr(NH_2)_2$ α ont été étudiés à - 160°C et + 20°C. Nous avons également examiné l'évolution du spectre de $Ca(NH_2)_2$ β de 20°C à 80°C, température à laquelle cette phase se transforme lentement en variété α.

1) Résultats expérimentaux

A basse température les spectres obtenus présentent une forme caractéristique due à la prédominance d'un doublet H - H. A température ambiante à ce spectre se superpose une raie centrale fine de largeur inférieure à 100 mG caratéristique de protons mobiles (fig. 28 et 29). Le rapport des aires intégrées sur la courbe d'absorption permet d'évaluer la proportion relative des protons responsables de ce phénomène (67). Il est respectivement de 2% pour $Ca(NH_2)_2$ α, de 3,5% pour $Ca(NH_2)_2$ β et de 1,5% pour $Sr(NH_2)_2$ α. L'extrême mobilité de ces protons et une étude critique des modes de préparation et d'analyse permettent de les attribuer à des molécules de NH_3 résiduel-

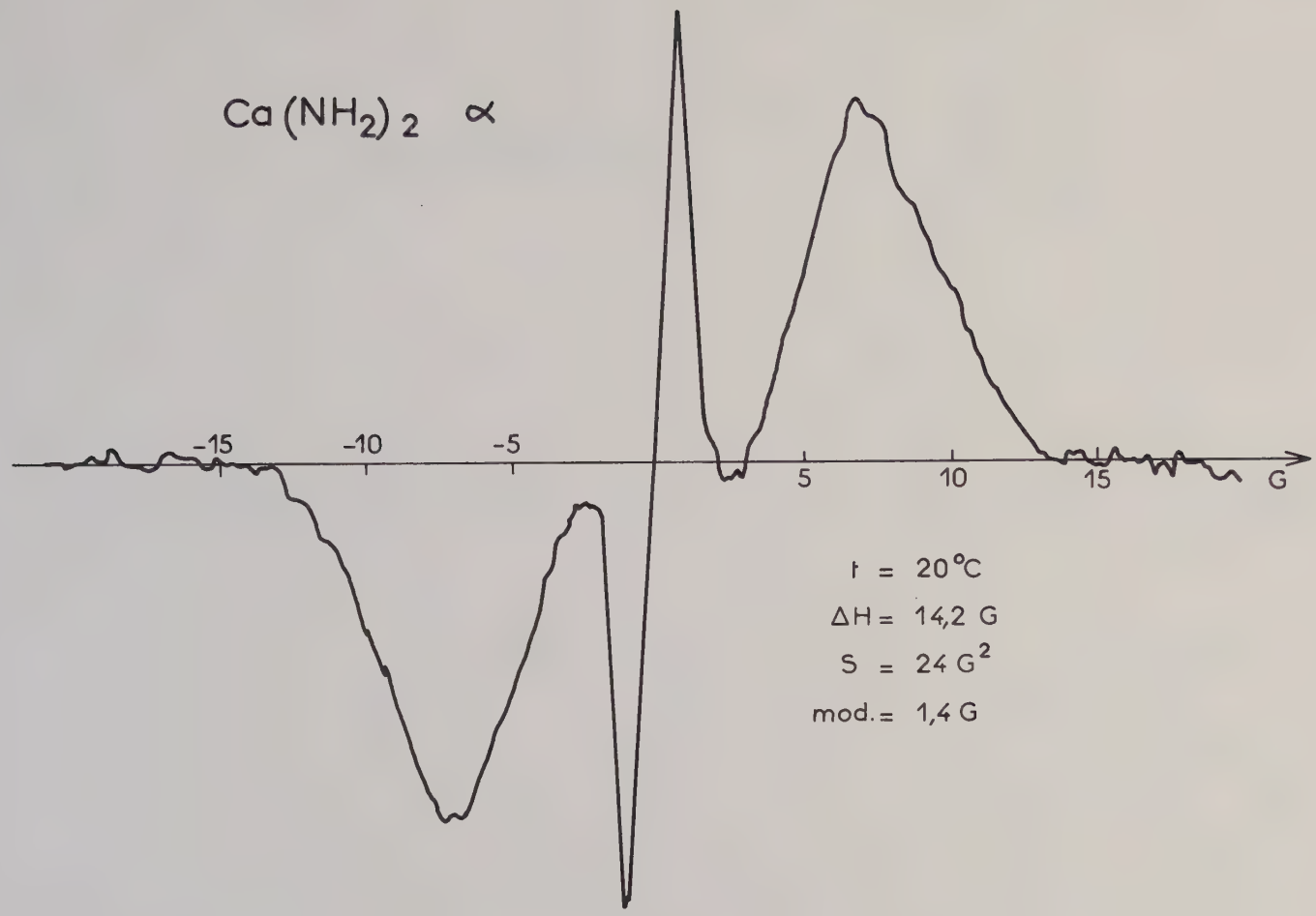


Fig. 28

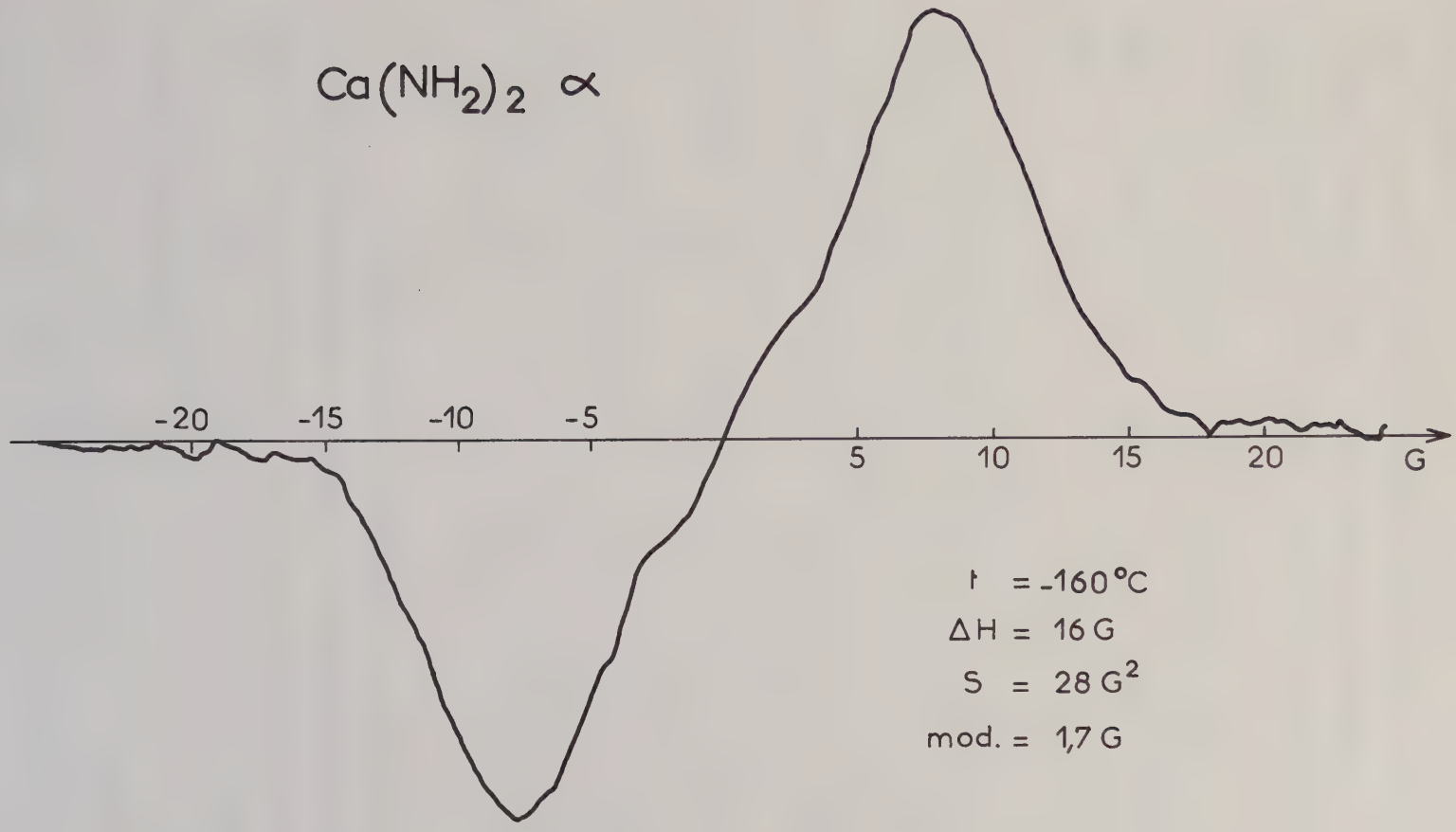


Fig. 29

les adsorbées sur les échantillons étudiés. Les faibles taux d'ammoniac mis en jeu sont en effet du même ordre de grandeur que la sensibilité d la technique d'absorption infrarouge et la précision des dosages d'azote ce qui explique que nous n'ayons pas pu les mettre en évidence par ces méthodes.

Les largeurs de raies et les seconds moments S sont consi gnés au tableau XXI ; le second moment est corrigé du terme de modula tion.

Tableau XXI

	- 160°C		+ 20°C		+ 80°C	
	ΔH (G)	S (G^2)	ΔH (G)	S (G^2)	ΔH (G)	S (G^2)
$Ca(NH_2)_2$ α	15,5	28 ± 1	14,6	24,6 ± 1	12,2	22,8 ± 1
β	15,5	28 ± 1	13,1	23,7 ± 1	12,2	22,8 ± 1
$Sr(NH_2)_2$ α	13,2	23,6 ± 1	13,1	20 ± 1		

On observe une diminution significative du second moment lorsque la température augmente. A température ambiante on ne note qu'une très faible différence entre les valeurs obtenues pour les phases α et β de $Ca(NH_2)_2$. La transformation β ⟶ α s'effectue sans modification significative du spectre.

On remarque en revanche que les valeurs obtenues pour $Sr(NH_2)_2$ α sont sensiblement inférieures aux valeurs correspondantes de $Ca(NH_2)_2$.

2) Interprétation des résultats à basse température

Le calcul théorique du second moment a été réalisé à l'aide de la formule de Van Vleck, qu'on peut décomposer sous la forme :

$$S_{total} = S_{1_{H-H}} + S_{1_{N-H}} + S_2$$

où $S_{1_{H-H}}$ est la contribution entre protons du même ion, $S_{1_{N-H}}$ la contribution due au couplage avec N, S_2 la contribution interionique. $S_{1_{H-H}}$ et $S_{1_{N-H}}$ ne dépendent que de la géométrie de l'ion NH_2^-, S_2 dépend en outre de la structure du réseau cristallin.

a) $Ca(NH_2)_2$ α

Nous avons utilisé les résultats obtenus par l'étude radiocristallographique et la spectrométrie infrarouge, résultats qui ont permis de situer les atomes d'azote dans la maille, puis de préciser l'orientation des plans anioniques et la position des bissectrices des angles $\widehat{H-N-H}$.

A partir de ces données nous avons calculé chacune des trois contributions, le calcul de S_2 étant étendu à quatre mailles dans chaque direction de l'espace.

Nous avons répété ces calculs pour obtenir des réseaux de courbes du second moment rigide $S_{rig.}$ qui soient fonction de la distance r_{N-H} et de l'angle de valence α qui définissent la géométrie de l'ion.

Pour pouvoir comparer ces résultats aux valeurs observées à basse température, S_2 a été corrigé en tenant compte d'une contraction du réseau correspondant à un coefficient de dilatation cubique $\alpha \simeq 1,2 \cdot 10^{-4}$ deg^{-1}, celui de NaCl.

L'intersection de ce réseau de courbes théoriques avec les

maines dont la surface est liée à l'incertitude expérimentale. Aux limites de ces domaines correspondent les valeurs extrêmes que peuvent prendre les paramètres caractéristiques de l'ion NH_2^- (fig. 30).

Ces valeurs déterminées graphiquement sont rassemblées au tableau XXII. A la configuration moyenne correspondent les valeurs des contributions au second moment : $S_{1_{H-H}} = 19,6\ G^2$, $S_{1_{N-H}} = 1,87\ G^2$, $S_2 = 6,70\ G^2$. A cette dernière contribution, déterminée à basse température, correspond la valeur $S_2 = 6,44\ G^2$ obtenue à température ambiante. Les valeurs des distances N-H coïncident pratiquement avec celles déterminées par FREEMAN et RICHARDS pour KNH_2.

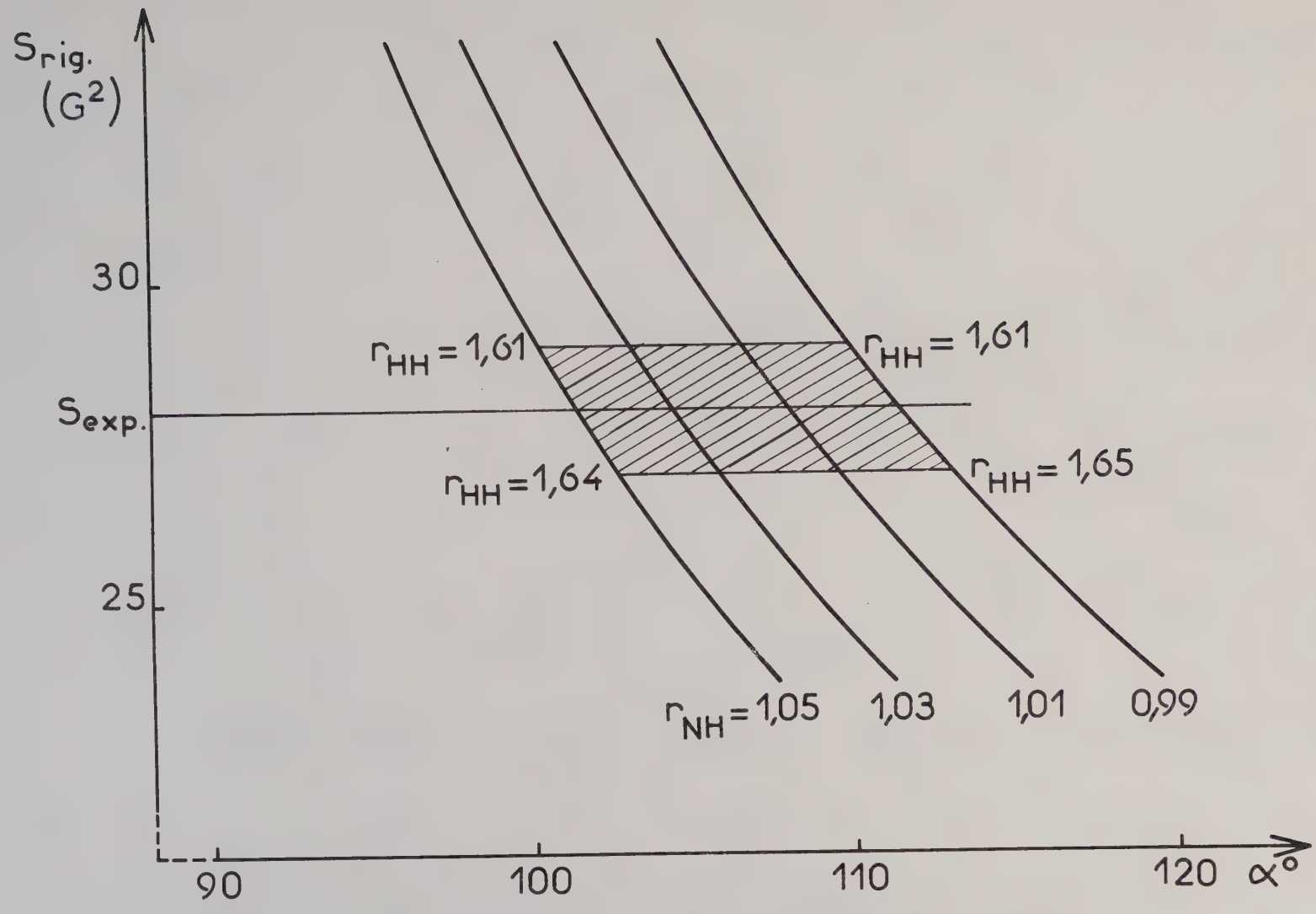
Tableau XXII

	r_{H-H} (Å)	r_{N-H} (Å)	α (°)	Configuration moyenne
$Ca(NH_2)_2$ α	1,63 ± 0,03	1 à 1,05	100 à 113	1,03 Å - 104°
$Sr(NH_2)_2$ α	1,66 ± 0,03	1 à 1,05	103 à 116	1,03 Å - 107°

b) $Sr(NH_2)_2$ α

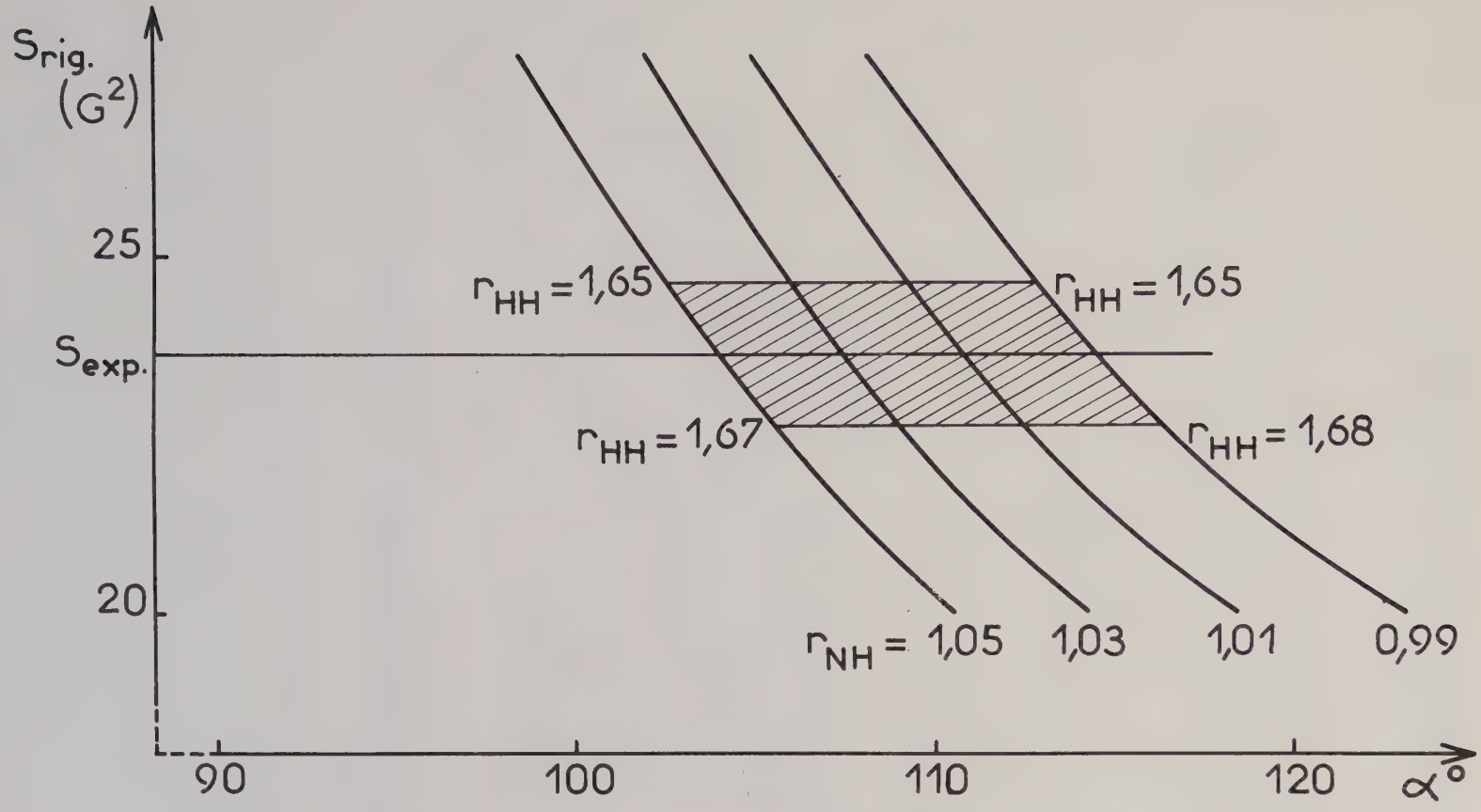
Cette phase étant isotype de la variété α de $Ca(NH_2)_2$ nous avons attribué une orientation identique aux ions NH_2^- au sein du réseau.

Les calculs du second moment théorique conduisent par la même méthode que celle utilisée pour $Ca(NH_2)_2$ α aux réseaux de courbes données par la figure 31.



Détermination des paramètres géométriques de l'ion NH_2^- dans $Ca(NH_2)_2$ α

Fig. 30



Détermination des paramètres géométriques de l'ion NH_2^- dans $Sr(NH_2)_2$ α

Fig. 31

3) Interprétation de la variation du second moment en fonction de la température

Si on veut exprimer la variation du second moment entre les basses températures et la température ambiante, il est commode de définir un facteur de réduction expérimental ρ tel que :

$$\rho_{obs.} = \frac{S_{obs.}\,(20°C)}{S_{obs.}\,(-160°C)}$$

Les valeurs observées du facteur ρ sont de 0,88 dans le cas de la variété α de l'amidure de calcium et de 0,85 dans le cas de l'amidure de strontium.

Pour interpréter des variations aussi faibles du second moment, seuls deux mouvements de l'ion NH_2^- peuvent être envisagés : une libration autour de l'axe binaire de l'ion et une réorientation de module π autour de ce même axe. L'influence sur les valeurs calculées du second moment des mouvements de déformation de l'angle H - N - H et des vibrations de valence est en effet très faible, comme nous le montrerons plus loin.

a) Influence de la libration sur le second moment

Dans l'hypothèse où ce mouvement peut être assimilé à une vibration harmonique, on peut calculer l'amplitude $\varphi_{lib.}$ du mouvement et calculer un facteur de réduction du second moment, soit $\rho_{lib.}$ (68, 69)

$$\rho_{lib.} = 1 - \frac{3}{2}\,\frac{h}{4\pi^2 I c \nu} = 1 - \frac{3}{2}\,\varphi^2_{lib.}$$

formule dans laquelle h est la constante de Planck, I le moment d'inertie, c la vitesse de la lumière et ν la fréquence de libration observée sur le spectre infrarouge.

Le calcul de I a été effectué en utilisant les configurations moyennes de l'ion NH_2^- déterminées précédemment.

Les valeurs calculées pour l'amidure de calcium et l'amidure de strontium de $\rho_{lib.}$ sont alors de 0,94.

Cette valeur de $\rho_{lib.}$ est rigoureuse pour la contribution $S_{1H-H'}$. Nous avons admis que les contributions S_{1N-H} et S_2 étaient réduites dans le même rapport que $S_{1H-H'}$.

Les valeurs des seconds moments calculés dans ces conditions sont rassemblées au tableau XXIII.

Tableau XXIII

	$\nu_{(cm^{-1})}$	$\varphi_{lib.}(°)$	$\rho_{lib.}$	$\rho_{obs.}$	$S_{lib.}(G^2)$
$Ca(NH_2)_2\alpha$	655	11°10	0,94	0,88	26,3
$Sr(NH_2)_2\alpha$	624	11°20	0,94	0,85	21,6

Revenons à l'influence sur les valeurs calculées du second moment des mouvements de déformation de l'angle $\overset{\frown}{H-N-H}$ et des vibrations de valence N - H. Examinons le cas par exemple du mouvement de déformation.

L'amplitude $\varphi_{déf.}$ de ce mouvement peut en première approximation prendre la valeur (70, 71) :

$$\varphi^2_{déf.} = \frac{h}{4\pi^2 I c \nu}$$

C'est l'expression que nous avons utilisée pour calculer l'amplitude du mouvement de libration.

Si on admet que le moment d'inertie reste identique au cours des deux mouvements, on obtient :

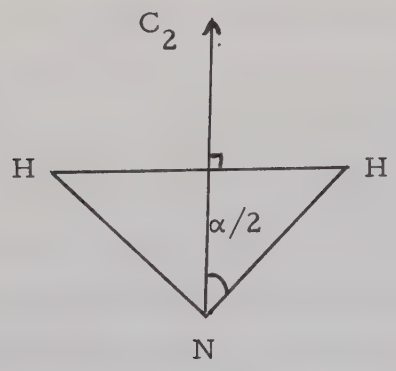
$$\varphi^2_{déf.} = \frac{\nu_{lib.}}{\nu_{déf.}} \varphi^2_{lib.} = 0,4\ \varphi^2_{lib.}$$

L'amplitude du mouvement de déformation, voisine de 4,5°, est donc très faible. L'influence de ce mouvement sur la longueur calculée de la distance H-H est dans ces conditions de l'ordre de 0,4 % , elle est donc négligeable. Celle des vibrations de valence est, on le sait, encore plus faible et leur influence conjuguée restera très largement inférieure à 1% .

b) Mouvement de réorientation binaire

Dans l'hypothèse qu'on peut également formuler d'une réorientation de module π, le facteur de réduction pour $S_{l_{H-H}}$ et $S_{l_{N-H}}$ prend la valeur suivante (72) :

$$\rho_\pi = 1 - 3 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cos^2 \frac{\alpha}{2}$$



En fait, seul $S_{l_{N-H}}$ est réduit par le mouvement puisque $\frac{\alpha}{2} = \frac{\pi}{2}$ dans l'expression de $S_{l_{H-H}}$ et par suite $\rho = 1$ pour cette contribution.

$S_{\perp}$ est également réduit par ce mouvement mais le facteur

de réduction ne peut être calculé en toute rigueur. Il peut cependant être obtenu avec une bonne approximation en remplaçant les deux protons du groupement de base NH_2^- par leur position moyenne, c'est-à-dire l'intersection du vecteur H-H avec l'axe du mouvement A_2.

Pour les configurations moyennes du groupement NH_2^- définiesplus haut, ces calculs conduisent aux seconds moments rassemblés au tableau XXIV.

Tableau XXIV

Réorientation de module π	$S_{1_{H-H}}(G^2)$	$S_{1_{N-H}}(G^2)$	$S_2\ (G^2)$	$S_{réorg.\pi}$ (G^2)	ρ_π calc.
$Ca(NH_2)_2$ α	19,6	0,55	5,7	25,9	0,93
$Sr(NH_2)_2$ α	16,7	0,59	3,9	21,2	0,92

c) Mouvement combiné de libration et de rotation de π

Il est logique d'envisager l'existence simultanée des deux mouvements déjà décrits. Pour calculer les seconds moments dans cette hypothèse, nous avons additionné les effets de chacun des mouvements. Il n'existe pas en effet de corrélation entre eux. Chacune des contributions au second moment sera donc multipliée par un facteur ρ obtenu en effectuant le produit des deux facteurs de réduction correspondants pour chacun des deux mouvements. Les valeurs ainsi calculées sont reproduites au tableau XXV.

Tableau XXV

Libration + réorient. π	$S_{1_{H-H}}(G^2)$	$S_{1_{N-H}}(G^2)$	$S_2\ (G^2)$	$S_{calc.}^{lib.}$ + réo. π	$S_{obs.}(G^2)$
$Ca(NH_2)_2$	18,50	0,52	5,36	24,4	24,6 $\pm$ 1
$Sr(NH_2)_2$	15,70	0,55	3,66	19,9	20,0 $\pm$ 1

d) Discussion du mouvement de l'ion NH_2^-

La comparaison des valeurs de $\rho_{calc.}$ et de $\rho_{obs.}$ aussi bien que la comparaison des seconds moments calculés et observés permet de conclure que l'existence de chacun des mouvements de libration et de réorientation de module π ne suffit pas à expliquer indépendamment les valeurs des seconds moments observés à température ambiante. En revanche, la superposition des deux mouvements conduit à des valeurs des seconds moments qui sont en excellent accord avec les mesures expérimentales (tableau XXV).

On peut donc penser qu'à température ambiante l'ion NH_2^- est libre autour de son axe binaire mais se réoriente par sauts de module π autour du même axe, à une fréquence que l'on peut estimer supérieure à 10^3 sec.$^{-1}$.

CHAPITRE IV

ETUDE DE QUELQUES AMIDURES A LIAISON M-N COVALENTE

I - CONSIDERATIONS STRUCTURALES

1) Amidoberyllate de potassium

La structure de ce composé n'est pas connue. Le dépouillement de son spectre Debye-Scherrer est donné au tableau XXVI. Nous avons vainement tenté de l'indexer à partir des composés de type ABX_3 tels que $KBeF_3$, $BaGeO_3$ ou KVO_3.

Bien que la liaison Be - N ait évidemment un caractère fortement covalent, la notion de rayon ionique, si artificielle puisse-t-elle paraître ici, est néanmoins utile en raison de ses implications géométriques. On peut envisager pour le beryllium une coordinence inférieure ou égale à 4 sur la base des rayons ioniques : 0,35 Å pour le beryllium selon AHRENS, 1,73 Å pour l'ion NH_2^-, cette dernière valeur étant calculée à partir des données structurales de la variété cubique de l'amidure de potassium. Le rapport des "rayons ioniques" est égal en effet à 0,20, cette valeur est intermédiaire entre celle observée dans SiO_2 où le silicium possède la coordinence 4 (0,30) et celle observée dans les triborates où la coordinence du bore est égale à 3 (0,16). Si la coordinence est égale à 3, on peut admettre que le réseau contient des ions $Be(NH_2)_3^-$ isolés. Si elle est égale à 4, c'est que chaque tétraèdre anionique comporte 2 NH_2^- communs à deux tétraèdres : ceux-ci sont alors groupés soit par deux avec une arête commune, soit en files parallèles.

Tableau XXVI

$KBe(NH_2)_3$			
d_{hkl}	I_m	d_{hkl}	I_m
7,13	TF	2,437	f
5,17	m	2,395	m
4,78	f	2,366	f
4,24	TF	2,302	m
4,03	tf	2,201	f
3,84	f	2,129	m
3,57	F	2,089	f
3,30	F	2,042	f
3,21	m	2,013	f
3,07	m	1,959	tf
2,966	TF	1,926	tf
2,903	m	1,901	tf
2,786	F	1,875	tf
2,742	tf	1,840	tf
2,684	F	1,800	tf
2,590	m	1,773	tf
2,526	f	1,747	tf

2) Amiduresde nickel et de chrome

L'amidure de nickel $Ni(NH_2)_2$ et l'amidure de chrome $Cr(NH_2)_3$ sont amorphes aux rayons X. On peut penser cependant par analogie avec les composés oxygénés que dans ces composés le nickel et le chrome possèdent la coordinence 6. La plupart des complexes amminés du nickel et du chrome présentent d'ailleurs une telle coordinence, l'énergie de stabilisation due au champ de ligandes étant nettement plus forte pour un assemblage octaédrique que pour un assemblage tétraédrique (73). Le réseau de $Ni(NH_2)_2$ pourrait être caractérisé par une structure à couches.

3) Amidostannate de potassium

SCHMITZ-DU MONT, MÜLLER et SCHAAL dans une première publication parue en 1964 montraient que l'amidostannate de potassium était isotype de l'hydroxostannate $K_2Sn(OH)_6$ (39). Nous reproduisons au tableau XXVII les distances réticulaires annoncées.

Nous n'avons pu confirmer ce résultat : nous avons trouvé en effet pour $K_2Sn(NH_2)_6$ un spectre original qui diffère nettement de celui du précédent (tableau XXVIII). Nous avons noté par contre qu'une hydrolyse de $K_2Sn(NH_2)_6$ conduisait très aisément à l'hydrostannate. On pouvait en conclure que les études structurales de SCHMITZ-DU MON avaient été réalisées sur un produit préalablement hydrolysé. Nous en avons eu récemment confirmation par un rectificatif de l'auteur, le second spectre annoncé étant identique à celui que nous avions nous-mêmes observé (75).

Le spectre de $K_2Sn(NH_2)_6$ est indexable dans le système hexagonal avec les paramètres :

$$a = 6,401 \pm 0,005 \text{ Å}$$

$$c = 19,672 \pm 0,005 \text{ Å}$$

Tableau XXVII

I_m	$K_2Sn(NH_2)_6$* d_{hkl}	h k l	$K_2Sn(OH)_6$** d_{hkl}	I_m
TF	5,171	1 0 1		
F	4,268	0 1 2		
F	3,265	1 1 0	3,277	TF
m	2,775	0 2 1	2,768	f
TF	2,594	1 1 3	2,585	TF
F	2,112	0 2 4	2,122	F
tf	2,024	1 2 2	2,032	f
m	1,889	3 0 0	1,891	m
m	1,779	2 1 4	1,780	m
F	1,723	0 3 3	1,727	F
m	1,633	2 2 0	1,638	m
tf	1,556	1 3 1	1,559	f
f	1,524	2 2 3	1,528	F
tf	1,409	4 0 1	1,411	m
m	1,390	2 1 7	1,390	m
tf	1,294	3 2 1	1,295	tf
tf	1,248	1 0 10	1,247	f
tf	1,235	4 1 0	1,237	m
tf	1,203	3 2 4	1,205	f
m	1,185	4 1 3	1,188	F

* d'après O. SCHMITZ-DU MONT (39)

** d'après C.O. BJÖRLING (74)

Tableau XXVIII

$K_2Sn(NH_2)_6$			
h k l	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I/I_o
0 0 3	6,56	6,56	14
1 0 1	5,34	5,34	100
0 1 2	4,83	4,84	25
1 0 4	3,68	3,68	17
0 0 6	3,28	3,28	4
1 1 0	3,20	3,21	78
1 1 3	2,876	2,869	8
0 2 1	2,745	2,742	12
1 0 7	2,507	2,513	10
0 2 4	2,415	2,409	10
1 1 6	2,290	2,295	60
2 0 5	2,266	2,263	8
2 1 1	2,083	2,076	14
1 2 2	2,049	2,047	5
0 2 7	1,973	1,979	5
2 1 4	1,927	1,928	7
0 3 0 3 0 0	1,848	1,848	39
1 1 9	1,805	1,808	7
0 3 3 3 0 3	1,778	1,772	2
0 1 11	1,702	1,705	7
2 1 7	1,680	1,679	5
0 0 12	1,639	1,645	4
0 3 6 3 0 6	1,610	1,608	10
1 2 8	1,595	1,594	4
1 3 1	1,533	1,529	9
2 0 11	1,503	1,507	6
1 3 4	1,467	1,463	9
2 1 10	1,434	1,434	15
0 1 14	1,362	1,364	6
3 2 4	1,231	1,230	3
0 4 8	1,207	1,208	7

La densité mesurée dans le bromobenzène est :

$$d = 2,173 \pm 0,05$$

Cette valeur entraîne trois motifs $K_2Sn(NH_2)_6$ par maille ($d_{calc.} = 2,18$).

Nous avons tenté de calculer les positions atomiques sur la base d'une isotypie avec $K_2Sn(OH)_6$. Ces essais n'ont donné aucun résultat positif, le facteur de reliabilité restant supérieur à 50%.

Nous avons alors cherché à mettre en évidence une isotypie avec divers complexes de type A_2BX_6, en particulier avec ceux dérivant de la structure K_2PtCl_6 en raison de la proximité des rayons ioniques de Cl^- et NH_2^- (1,81 et 1,73 Å). Nous n'avons là encore relevé aucune similitude.

Il est cependant raisonnable de penser que l'étain est entouré de six ions NH_2^- formant autour de lui un octaèdre isolé. En effet, la coordinence 6 est la seule connue pour les complexes stanniques.

II - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

1) Amidoberyllate de potassium

Les spectres de $KBe(NH_2)_3$ et de son homologue deutérié sont donnés par la figure 32. Les fréquences, les intensités relatives, ainsi que les attributions proposées des bandes sont rassemblées au tableau XXIX.

a) Vibrations internes

Sur le spectre de $KBe(NH_2)_3$ enregistré à la température ambiante on observe quatre bandes intenses à 3 414, 3 375, 3 340 et 3 310 cm^{-1}, un épaulement vers 3 400 cm^{-1} et enfin une bande moins intense vers 3 328 cm^{-1}. Les quatre bandes intenses glissent par deutériation à 2 547, 2 519, 2 483 et 2 438 cm^{-1}, les deux autres à 2 536 et 2 458 cm^{-1}. Elles sont donc liées aux vibrations de valence du groupement NH_2^-. Cependant le grand nombre de bandes observées, en particulier sur les spectres enregistrés à froid, rend leur attribution difficile (fig. 33).

En supposant que les trois groupements sont équivalents, la symétrie maximale de l'ion $Be(NH_2)_3^-$ isolé serait D_{3h} en admettant un ion plan et C_{3v} pour un ion pyramidal qui pourrait être alors l'amorce

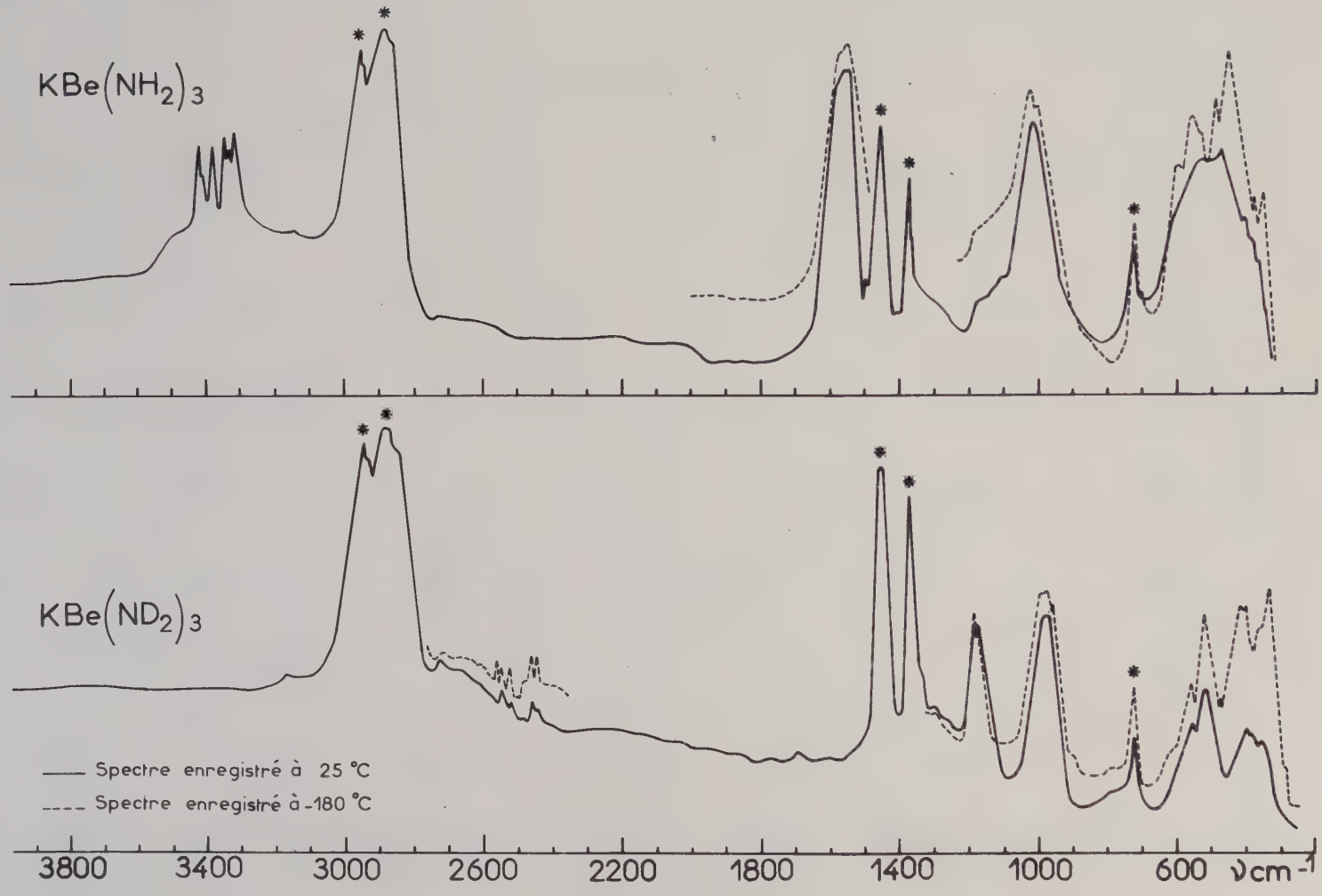
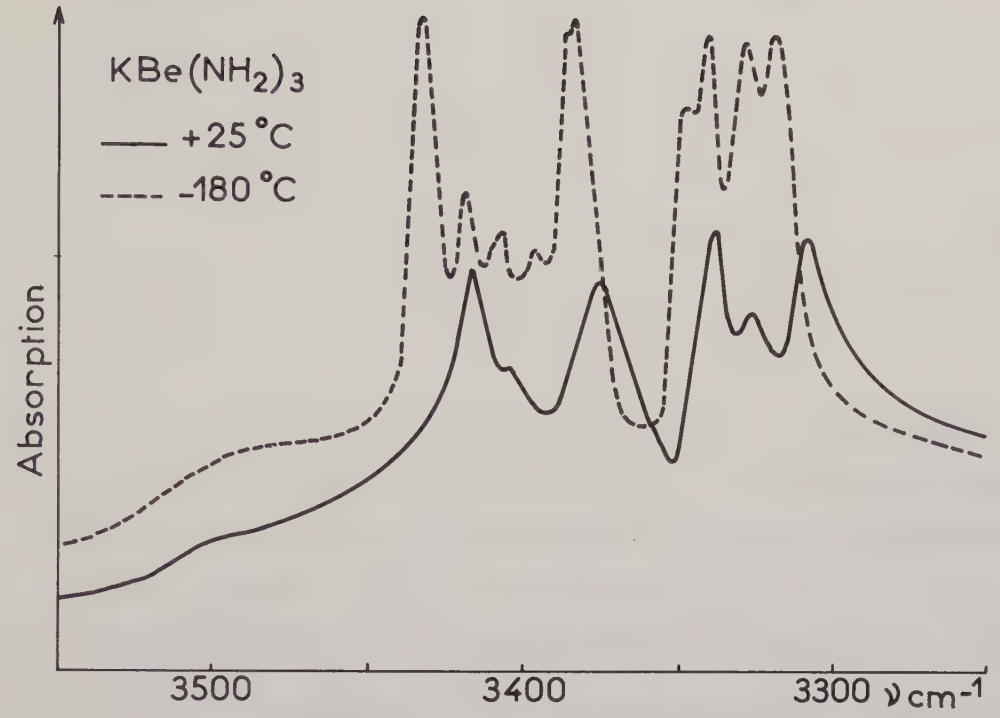

KBe(NH2)3
KBe(ND2)3
Spectre enregistré à 25 °C
Spectre enregistré à -180 °C
3800
3400
3000
2600
2200
1800
1400
1000
600
ν cm-1

Fig. 32

Tableau XXIX

$KBe(NH_2)_3$		$KBe(ND_2)_3$		Attribution
25°C	- 180°C	25°C	- 180°C	
3414 F	3431 F			ν_3 NH_2^-
3400 ep	3418 m 3408 f 3396 f			
3375 F	3383 F			ν_3 NH_2^-
3340 F	3341 F			ν_1 NH_2^-
3328 mF	3328 F			
3310 F	3318 F			ν_1 NH_2^-
		2547 F	2559 F	ν_3 ND_2^-
		2536 ep	2548 F	
		2519 F	2528 f 2524 F	ν_3 ND_2^-
		2483 F	2483 F	ν_1 ND_2^-
		2458 F	2464 F 2457 F	
		2438 m	2444 F	ν_1 ND_2^-
1564 F	1570 ep 1550 F			ν_2 NH_2^-
		1185 F	1190 F 1175 F	ν_2 ND_2^-
1020 F	1030 F 1010 ep	980 F	990 F 960 ep	ν Be - N
600 ep 530 FL	600 ep 555 TF	555 ep 518 F	560 ep 520 F	ν K - Be
475 FL	490 TF 453 F			Libration NH_2^-
		400 F 350 ep	410 F 360 ep 335 F	Libration ND_2^-

Attribution des bandes d'absorption infrarouge


KBe(NH2)3
+25 °C
-180 °C
Absorption
3500
3400
3300 ν cm-1

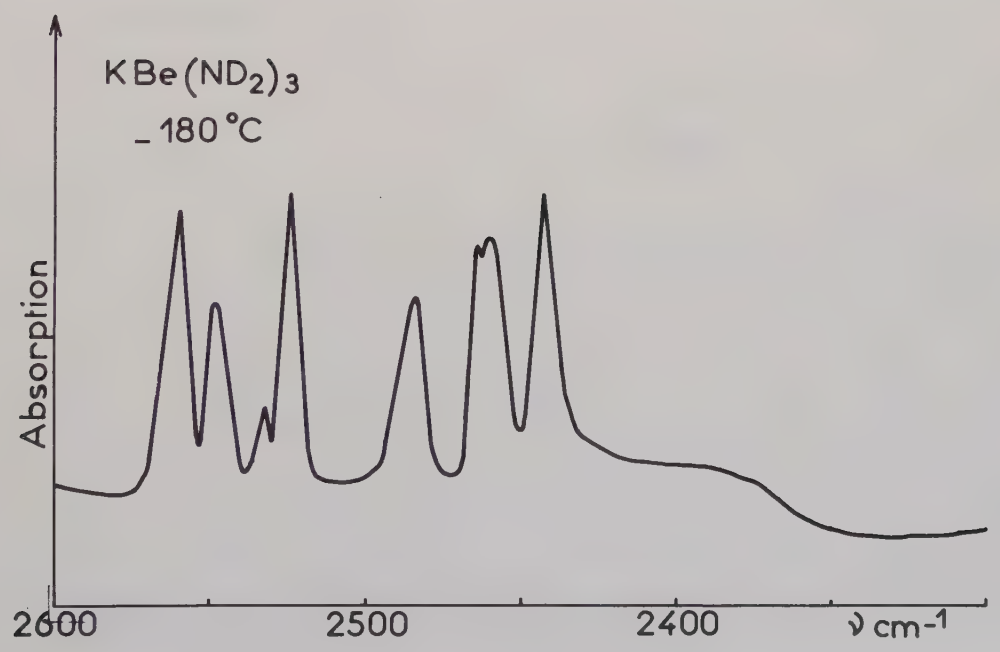

KBe(ND2)3
-180 °C
Absorption
2600
2500
2400
ν cm-1

Fig. 33

d'une coordinence 4. Dans les deux cas les règles de corrélation avec la symétrie C_{2v} de l'ion NH_2^- isolé permettent de prévoir un éclatement en deux composantes de chacune des bandes fondamentales de valence de l'ion isolé. Cette remarque nous conduit à n'attribuer que les deux paires de bandes intenses dans la région de 3 300 cm^{-1}.

On observe un éclatement supplémentaire sur le spectre enregistré à la température de l'azote liquide. Il peut être dû à l'existence de plusieurs motifs $KBe(NH_2)_3$ dans la maille.

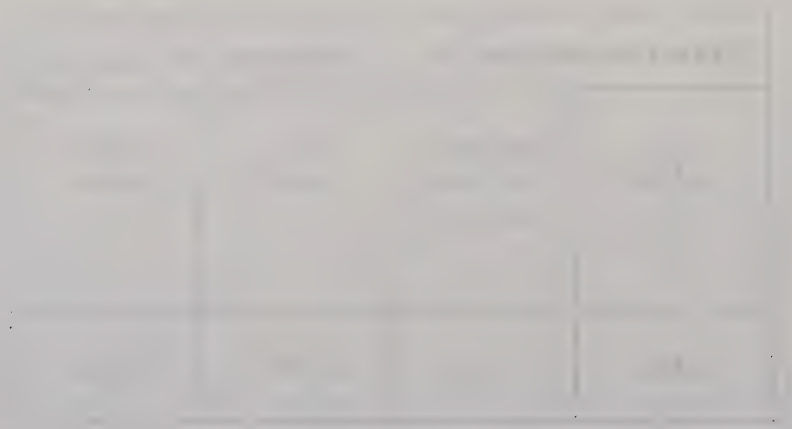
La vibration de déformation ν_2 doit avoir deux composantes comme la vibration de même type ν_1. C'est effectivement ce que nous observons dans le spectre enregistré à froid : une bande intense apparaît à 1 550 cm^{-1} avec un épaulement à 1 570 cm^{-1}. De même pour le composé deutérié il y a deux bandes à 1 190 et 1 175 cm^{-1}.

La règle des produits appliquée aux fréquences moyennes ν_1, ν_2 et ν_3 semble confirmer nos attributions comme le montre le tableau XXX.

Tableau XXX

Vibration de type A_1		Vibration de type B_2	
$\frac{\nu'_1 \nu'_2}{\nu_1 \nu_2}$	$\frac{\omega'_1 \omega'_2}{\omega_1 \omega_2}$	$\frac{\nu'_3}{\nu_3}$	$\frac{\omega'_3}{\omega_3}$
0,542	0,530	0,747	0,736

La possibilité d'une symétrie plus basse que celle envisagée pour l'ion $Be(NH_2)_3^-$ ne peut cependant pas être exclue. Une symétrie peu



élevée entraînerait également un spectre complexe. Il serait pourtant hasardeux d'effectuer une attribution dans cette hypothèse sans une connaissance précise de la structure.

Toutes les bandes de valence sont fines ce qui implique l'absence de liaisons hydrogène entre ions NH_2^-. Les fréquences sont considérablement plus élevées que celles des amidures alcalins et alcalino-terreux, propriété qui est sans doute liée au caractère covalent de la liaison Be - N. Nous reviendrons au chapitre VI sur cette interprétation

b) Vibrations externes

En l'absence de toute donnée structurale concrète il est pratiquement impossible d'effectuer une attribution précise des vibrations externes. Nous avons donc uniquement cherché à mettre en évidence par comparaison des spectres de l'amidure et de son homologue deutérié, les bandes qui paraissaient dues à une libration des groupements NH_2^- et celles liées à une vibration de la liaison métal - azote.

Dans le spectre de $KBe(NH_2)_3$ une bande forte dans la région de 1 000 cm^{-1} est très peu sensible à la deutériation. Bien que sa fréquence soit relativement élevée nous proposons de l'attribuer à une vibration de valence Be - N, étant donné la faible masse de l'atome de beryllium.

Une bande vers 475 cm^{-1} glisse par deutériation à 400 cm^{-1} elle peut être due à une libration de l'ion NH_2^-.

La bande qu'on observe vers 530 cm^{-1}, insensible à la deutériation, pourrait être due à une vibration mettant en jeu l'atome de potassium. La faible masse de l'atome de beryllium est susceptible ici encore d'expliquer la fréquence élevée observée. Nous pouvons remarquer en effet que dans $LiAl(NH_2)_4$, une vibration mettant en jeu l'atome de lithium se situe seulement vers 320 cm^{-1} (6).

2) Amidure de nickel

Le spectre observé est représenté à la figure 34, ses caractéristiques sont données au tableau XXXI.

a) Vibrations internes

Les bandes fondamentales de valence sont visibles à 3 310 et 3 216 cm^{-1}. La bande de déformation ν_2 laisse apparaître un massif vers 1 490 cm^{-1}. Les bandes sont larges, propriété qui correspond sans doute au caractère amorphe de l'amidure de nickel, mais qui pourrait impliquer également des liaisons hydrogène : celles-ci résulteraient d'une structure à couches rappelant celle de l'hydroxyde.

b) Vibrations externes

Une bande forte et large vers 700 cm^{-1} est sans doute attribuable à une libration de l'ion NH_2^-, de même celle qu'on observe à 520 cm^{-1} avec épaulement à 560 cm^{-1}.

La vibration de valence Ni - N est située à 330 cm^{-1} pour l'ammine complexe $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, le massif correspondant pour $Ni(NH_2)_2$ pourrait être celui situé à 310 cm^{-1} (76).

3) Amidure de chrome

Les spectres obtenus pour $Cr(NH_2)_3$ et son homologue deutérié sont rassemblés à la figure 35. Les fréquences, les intensités relatives, ainsi que les attributions proposées des bandes sont rassemblées au tableau XXXII.

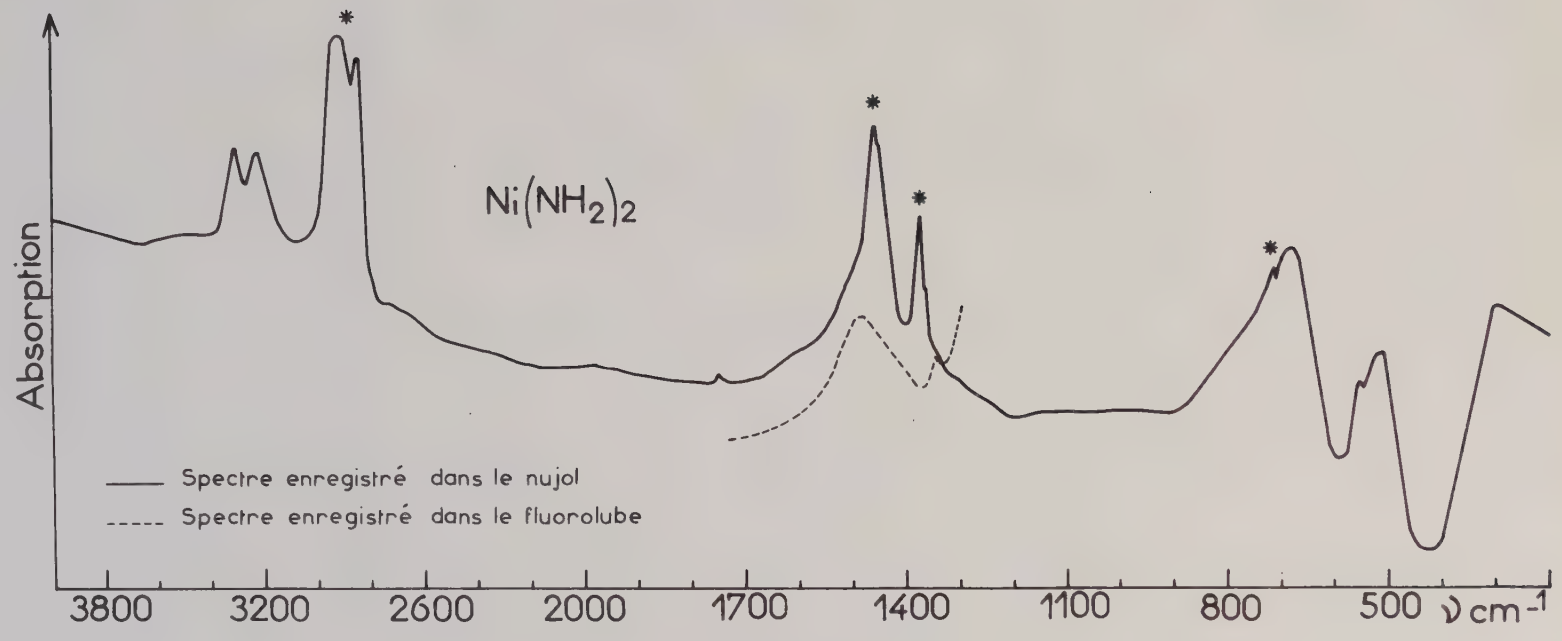

Absorption
Ni(NH2)2
Spectre enregistré dans le nujol
Spectre enregistré dans le fluorolube
3800
3200
2600
2000
1700
1400
1100
800
500
ν cm-1

Fig. 34

Tableau XXXI

$NiNH_2$	Attribution
3310 m	ν_3 NH_2^-
3216 m	ν_1 NH_2^-
1490 FL	ν_2 NH_2^-
700 TF 560 ep 520 F	libration NH_2^-
310 F	ν NiN

Attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'amidure de nickel.

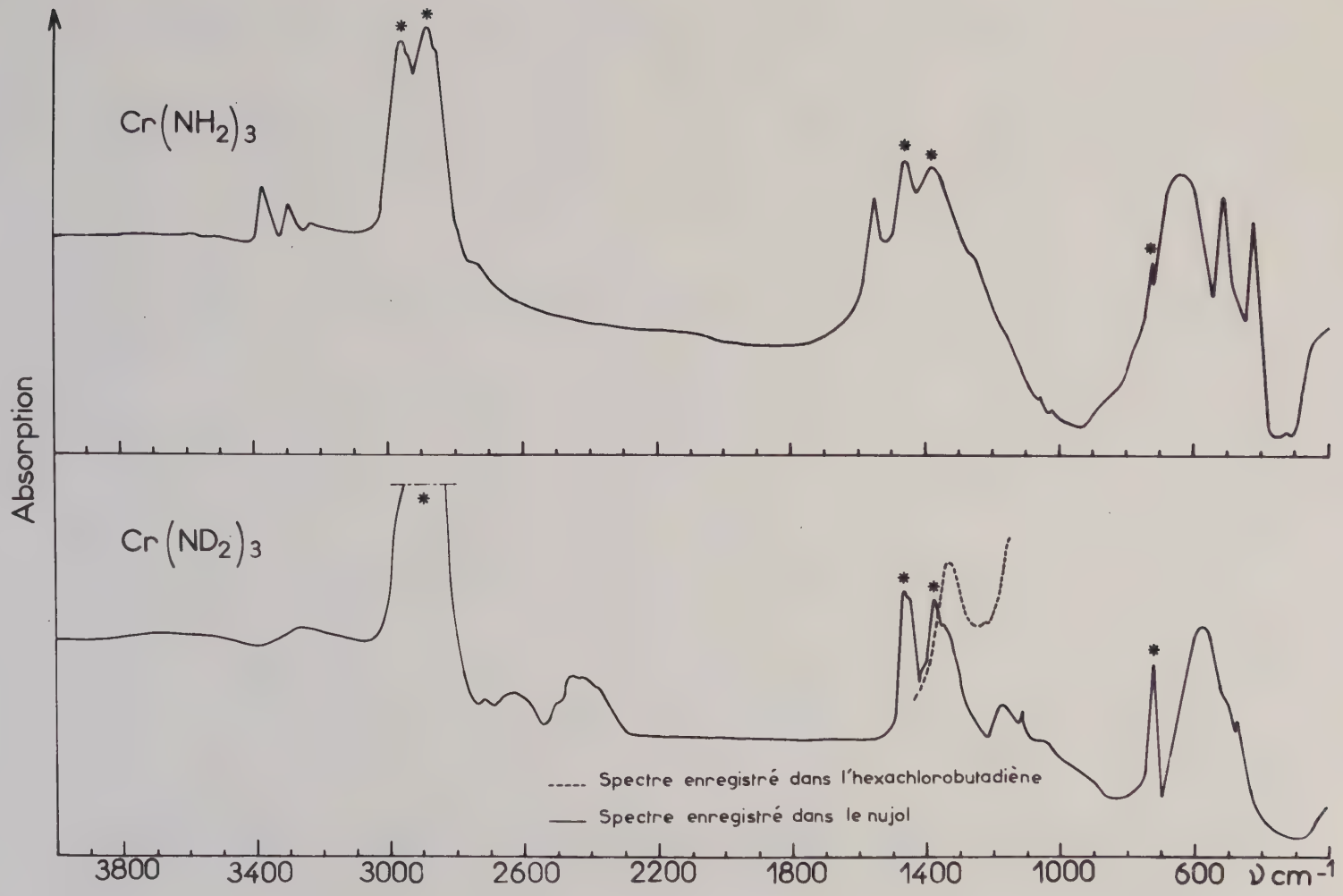

Absorption
Cr(NH2)3
Cr(ND2)3
----- Spectre enregistré dans l'hexachlorobutadiène
—— Spectre enregistré dans le nujol
3800
3400
3000
2600
2200
1800
1400
1000
600
ν cm-1

Fig. 35

Tableau XXXII

$Cr(NH_2)_3$	$Cr(ND_2)_3$	Attribution
3375 m		ν_3 NH_2^-
3297 m		ν_1 NH_2^-
	2460 f	ν_3 ND_2^-
	2420 f	ν_1 ND_2^-
1546		ν_2 NH_2^-
	1175 m	
	1115 f	ν_2 ND_2^-
630 TF 515 F 420 F	575 TF	vibrations de réseau

Attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'amidure de chrome.

a) Vibrations internes

Les bandes fondamentales de valence sont aisément identifiables : ν_3 à 3 375 cm^{-1} et ν_1 à 3 297 cm^{-1}. Sur le spectre du composé deutérié les vibrations de valence de l'ion ND_2^- donnent naissance à un massif, les bandes ν_3 et ν_1 n'étant pas résolues. L'absorption très importante de ce produit n'a pas permis d'enregistrer son spectre à la température de l'azote liquide.

La bande de déformation de l'ion NH_2^- se situe à 1 546 cm^{-1}. Pour le composé deutérié on observe entre 1 100 et 1 200 cm^{-1}, domaine de fréquence de la vibration ν_2 de l'ion ND_2^-, deux bandes à 1 175 et 1 115 cm^{-1}. La règle des produits semble indiquer que la seconde est attribuable à ν_2. En effet la fréquence théorique donnée par la relation $\frac{\nu'_1 \nu'_2}{\nu_1 \nu_2} = 0,530$ est de 1 116 cm^{-1}.

Une bande visible vers 1 350 cm^{-1} sur le spectre enregistré dans l'hexachlorobutadiène subsiste sans variation de fréquence dans le composé deutérié. Son intensité diminue avec le nombre de lavages de l'amidure dans l'ammoniac liquide, sans toutefois jamais disparaître totalement. C'est vraisemblablement une impureté, sans doute le produit de départ, le nitrate de chrome III hexammine, que caractérise dans cette région une absorption très intense.

b) Vibrations externes

Une bande très intense et large vers 630 cm^{-1} glisse par deutériation vers 575 cm^{-1}. La différence de fréquence entre ces deux bandes (55 cm^{-1}) est trop faible pour qu'il puisse s'agir de bandes dues à une libration des ions NH_2^- et ND_2^-, mais trop forte pour correspondre à une vibration Cr - N.

4) Amidostannate de potassium

Les spectres obtenus pour $K_2Sn(NH_2)_6$ et son homologue deutérié sont représentés à la figure 36, leurs attributions sont données au tableau XXXIII.

a) Vibrations internes

Nous observons les bandes de vibrations ν_1 et ν_3 à 3 249 et 3 316 cm^{-1} respectivement, la vibration de déformation ν_2 à 1 590 cm

Le spectre du composé deutérié permet le contrôle de ces attributions grâce à l'emploi de la règle des produits dont nous donnons les résultats au tableau XXXIV.

Tableau XXXIV

Vibration de type A_1		Vibration de type B_2	
$\frac{\nu'_1 \nu'_2}{\nu_1 \nu_2}$	$\frac{\omega'_1 \omega'_2}{\omega_1 \omega_2}$	$\frac{\nu'_3}{\nu_3}$	$\frac{\omega'_3}{\omega_3}$
0,530	0,530	0,745	0,736

La deutériation n'ayant pas été totale, on observe sur le spectre du produit deutérié deux bandes dans la région de 3 300 cm^{-1}, domaine d'absorption de l'ion NH_2^-. La présence de ces bandes est sans doute liée au fait que pour la préparation de $K_2Sn(ND_2)_6$ nous partons du tétraphénylétain $(C_6H_5)_4Sn$: il pourrait y avoir échange isoto-

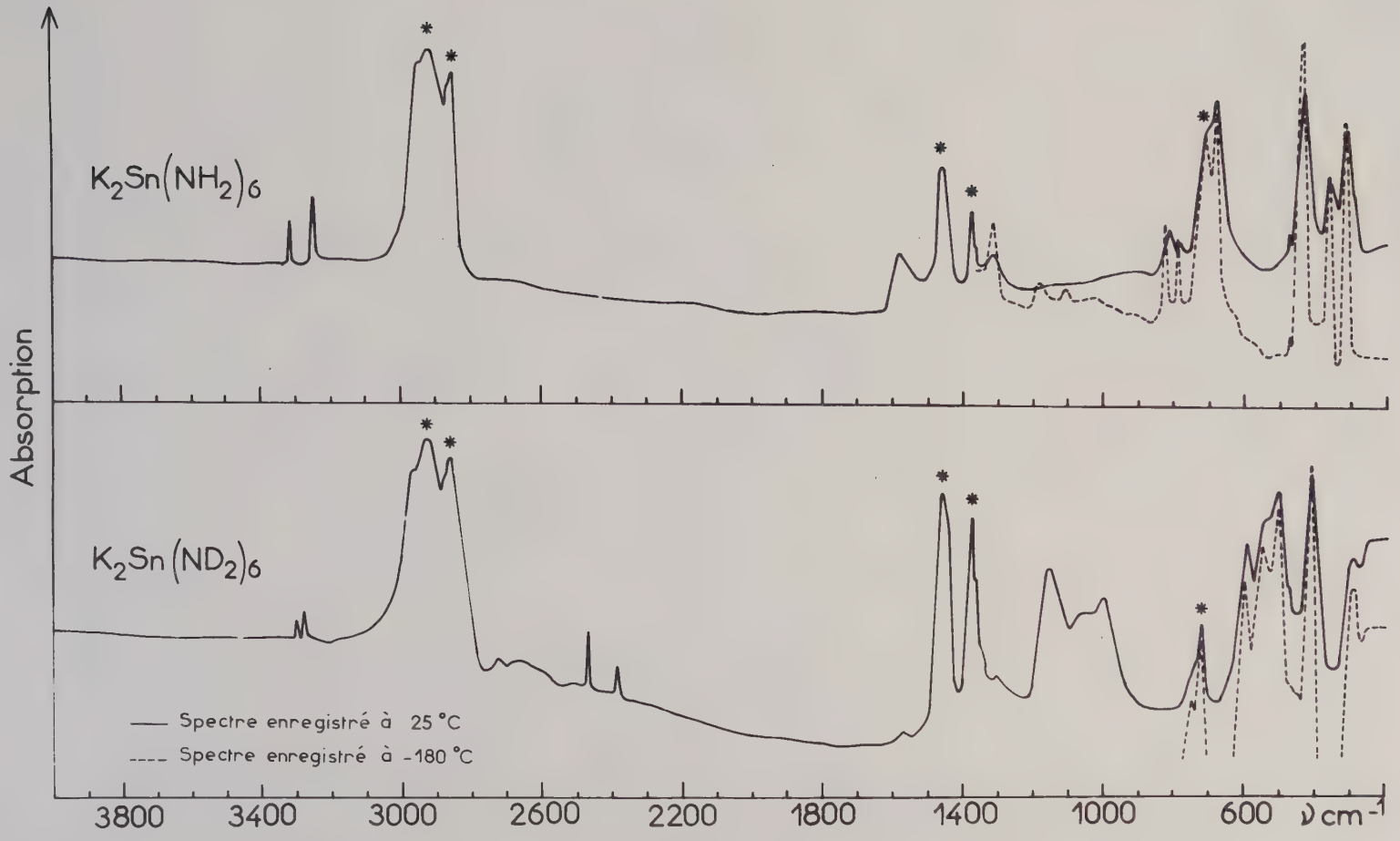

$K_2Sn(NH_2)_6$
$K_2Sn(ND_2)_6$
Absorption
Spectre enregistré à 25 °C
Spectre enregistré à -180 °C
3800
3400
3000
2600
2200
1800
1400
1000
600
ν cm⁻¹

Fig. 36

Tableau XXXIII

$K_2Sn(NH_2)_6$		$K_2Sn(ND_2)_6$		Attribution
25°C	- 180°C	25°C	- 185°C	
3316 mf		3294 f		ν_3 NH_2^-
3249 m		3271 f		ν_1 NH_2^-
		2470 m		ν_3 ND_2^-
		2383 f		ν_1 ND_2^-
1590 L				ν_2 NH_2^-
		1148 F		ν_2 ND_2^-
1314 f	1317 m			γ NH_2^-
		1060 ep 1000 F		γ ND_2^-
	1180 f 1110 f			
810 f	820 m			libration NH_2^-
785 f	790 m			
710 ep	710 ep			
680 F	680 F			
		750 ep	750 ep	libration ND_2^-
		598 F	600 F	
		550 ep	550 F	
		508 TF	502 TF	
430 TF	435 TF	412 TF	410 TF	ν Sn - N
360 m	358 F			
310 F	308 F	295 F		ν Sn - N

Attribution des bandes d'absorption infrarouge
de l'amidostannate de potassium.

pique lors de la mise en solution dans ND_3.

On remarque également que l'écart de fréquence $\nu_3 - \nu_1$ est plus grand pour l'ion ND_2^- (87 cm^{-1}) que pour l'ion NH_2^- (67 cm^{-1}). Un phénomène semblable a déjà été signalé antérieurement pour l'amidoaluminate de sodium $NaAl(NH_2)_4$ pour lequel on observe des différences de 82 et 64 cm^{-1} respectivement (6).

b) Vibrations externes

Une bande proche de 1 314 cm^{-1} est particulièrement sensible à la deutériation. Par analogie avec le spectre de $HgNH_2Br$ nous pourrions la faire correspondre à la libration γ de NH_2^- (3). Le rapport des fréquences $\frac{\nu_D \text{ lib.}}{\nu_H \text{ lib.}}$ est de 0,76, valeur assez proche de la valeur théorique 0,707. D'autres bandes situées dans la région de 700 à 800 cm sont également sensibles à la deutériation dans un rapport de fréquence voisin de 0,707. Elles sont sans doute dues également à des mouvement de libration.

Deux bandes à 430 et 310 cm^{-1} pourraient être attribuées aux vibrations de valence métal - azote. Le rapport de leurs fréquences à celles de leurs homologues deutériés est en effet respectivement de 1,04 et de 1,05, résultat très voisin de la valeur théorique 1,05, qui est la racine carrée de l'inverse des masses des ligandes correspondants.

5) Calcul des constantes de force de l'ion NH_2^-

Nous avons effectué le calcul des constantes de force de l'ion NH_2^- pour les quatre composés étudiés par la méthode décrite au chapitre I. On constate globalement une décroissance de la constante de force lorsqu'augmente le rayon ionique de l'élément lié aux groupe-

ments NH_2^- (tableau XXXV). Il est difficile cependant de ne tenir compte que du rayon ionique en raison de la différence de charge de l'élément coordiné dans les divers composés étudiés et la présence parfois d'un autre élément.

Nous discuterons les divers résultats obtenus au chapitre VI

Tableau XXXV

M - NH_2	ν_1 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\alpha/2$	k_r (md/Å)			k_{r-r} (md/Å)			k_{α/e^2} (md/Å)		
					50°90	52°30	53°80	50°90	52°30	53°80	50°90	52°30	53°80
$KBe(NH_2)_3$	3329	3394	1564		6,26	6,26	6,26	-0,035	-0,015	0,006	$0,66_9$	$0,66_6$	$0,66_4$
$Ni(NH_2)_2$	3216	3310	1490		5,90	5,90	5,90	-0,089	-0,070	0,050	$0,60_7$	$0,60_5$	$0,60_3$
$Cr(NH_2)_3$	3297	3375	1546		6,17	6,17	6,17	-0,059	-0,039	-0,019	$0,65_3$	$0,65_1$	$0,64_9$
$K_2Sn(NH_2)_6$	3249	3316	1590		5,97	5,97	5,97	-0,039	-0,020	-0,000	$0,69_1$	$0,68_9$	$0,68_7$

Constantes de force de l'ion NH_2^- dans divers amidures à liaison M - N covalente.

CHAPITRE V

ETUDE DE QUELQUES IMIDURES ET IMIDOAMIDURES

I - STRUCTURES

L'imidure de lithium cristallise avec une symétrie cubique de type antifluorine, son paramètre étant : a = 5,047 Å (77). Le lithium est donc entouré de quatre ions NH_2^-. Les imidures de sodium et de potassium n'ont jamais été préparés.

L'imidure de baryum possède une structure de type NaCl avec pour paramètre : a = 5,84 Å (77).

Les imidures de calcium et de strontium ont également une structure de type NaCl avec pour paramètres respectifs a = 5,16 Å et a = 5,45 Å d'après JUZA (26). ALTSHULLER donne pour CaNH un paramètre légèrement différent : a = 5,006 Å (78).

II - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

1) Etude des imidures obtenus par dégradation thermique des amidures sans composé intermédiaire

Les imidures de lithium Li_2NH et de baryum BaNH sont obtenus par dégradation thermique des amidures correspondants, on ne peut isoler de composés intermédiaires.

On ne pouvait prévoir qu'une seule bande de valence dans le spectre infrarouge de ces imidures. Dans la région spectrale correspondant aux vibrations de déformation de l'ion NH_2^-, l'ion NH^{2-} ne devait donner lieu à aucune absorption. C'est ce que nous avons effectivement vérifié, les bandes de valence de Li_2NH et de BaNH se situant respectivement à 3 150 et 3 057 cm^{-1}. Elles sont plus larges et moins intenses que celles des amidures correspondants, leurs fréquences sont plus faibles. Cet abaissement de fréquence par passage de l'ion NH_2^- à l'ion NH^{2-} a déjà été observé par BRODERSEN et BECKER pour les composés $HgNH_2Br$ et $HgNHBr_2$ (2).

2) Dégradation thermique des amidures de calcium et de strontium. Imidures de calcium et de strontium

JUZA et ses collaborateurs signalaient la formation de l'i-

midure de calcium par chauffage de l'amidure (26). Ces auteurs observaient par voie radiocristallographique la formation intermédiaire d'un composé de formule $Ca_7(NH_2)_2(NH)_6$, qu'ils obtenaient suivant la réaction :

$$7\ Ca(NH_2)_2 \longrightarrow Ca_7(NH_2)_2(NH)_6 + 6\ NH_3\uparrow$$

Ce composé est stable sous atmosphère d'ammoniac jusqu'à 450°C. Chauffé sous vide dynamique à 350°C, il se décompose suivant le processus :

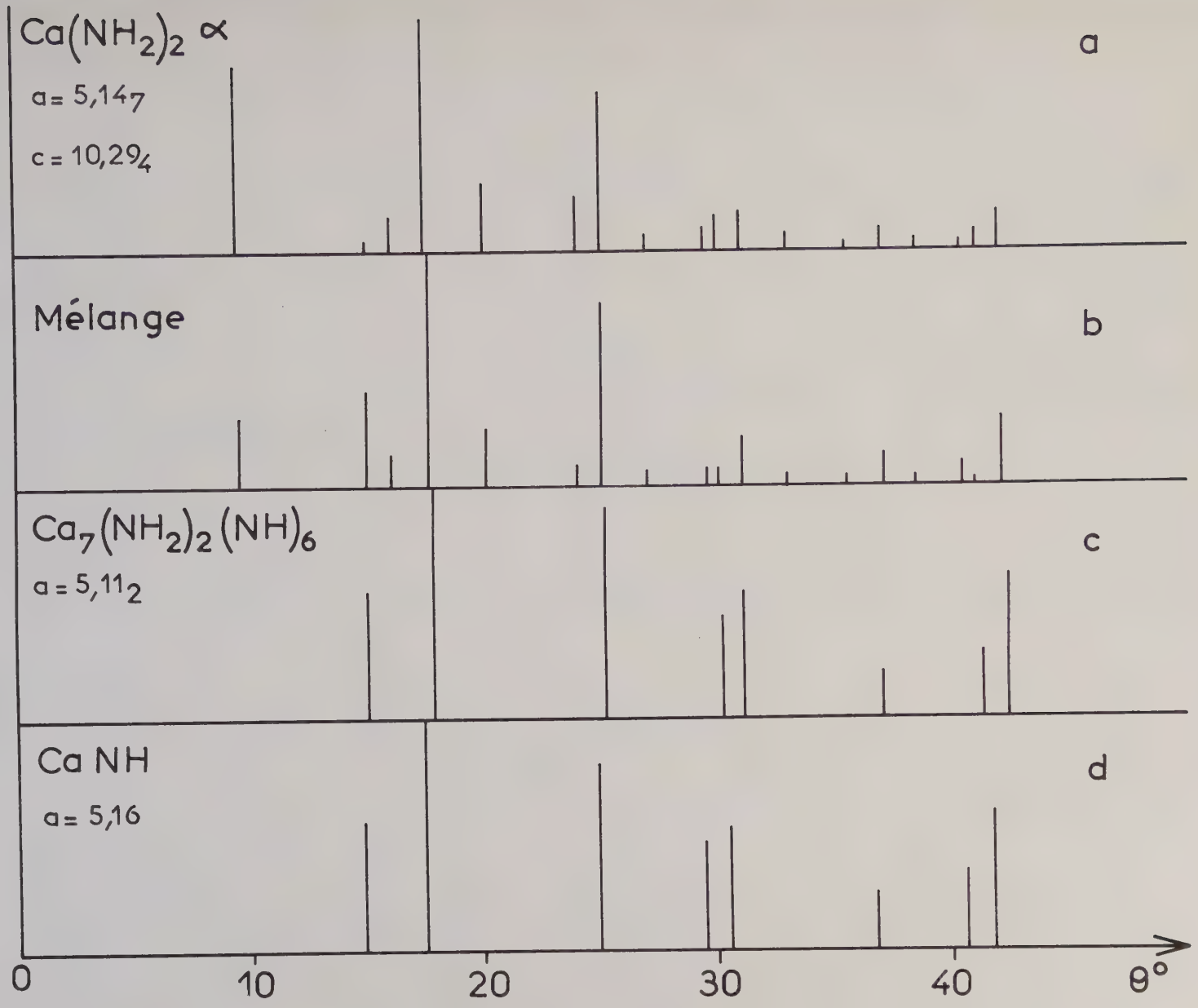
$$Ca_7(NH_2)_2(NH)_6 \longrightarrow 7\ CaNH + NH_3\uparrow$$

Nous avons repris ce travail en suivant simultanément la décomposition de l'amidure par voie radiocristallographique et par spectrométrie infrarouge (fig. 37 et 38).

La figure 38 (a) représente le spectre d'absorption infrarouge de l'amidure dans le domaine des vibrations de valence et de déformation de l'ion NH_2^- ; son spectre de diffraction X est schématisé sur la figure 37 (a). Après trente heures de chauffe à 400°C, la perte de poids observée montre qu'environ 50% de l'amidure est décomposé. Quatre nouvelles bandes d'absorption infrarouge apparaissent (fig. 38 (b)), tandis que le diffractogramme correspondant comporte une variation importante des intensités (fig. 37 (b)).

Les bandes supplémentaires situées à 3265, 3218 et 1560 c sur le spectre 38 (b) peuvent être attribuées aux vibrations ν_3, ν_1 et ν_2 de l'ion NH_2^- de l'imidoamidure, tandis que la bande à 3141 cm^{-1} correspond vraisemblablement à la vibration de valence de l'ion NH^{2-} dans ce composé.

Cette attribution est confirmée par le spectre 38 (c) obtenu après chauffage à 400°C de l'amidure, cette fois durant plus de trente heures. L'amidure de départ ayant totalement disparu, nous sommes alors en présence de l'imidoamidure $Ca_7(NH_2)_2(NH)_6$ pur caractérisé



Dégradation thermique de $Ca(NH_2)_2$ ∝

Fig. 37

Dégradation thermique de $Ca(NH_2)_2$ ∝

Fig. 38

par son spectre de diffraction X (fig. 37 (c)). Le spectre d'absorption infrarouge ne possède plus que quatre bandes dans les régions étudiées elles sont situées à des fréquences très voisines de celles attribuées précédemment (tableau XXXVI).

Tableau XXXVI

I_m	ν (cm^{-1})	Attribution
f	3 264	ν_3 NH_2^-
F	3 218	ν_1 NH_2^-
TF	3 141	ν NH^{2-}
F	1 560	ν_2 NH_2^-

Enfin sur la figure 38 (d) nous avons représenté le spectre d'absorption infrarouge de l'imidure CaNH caractérisé par une seule bande d'absorption à 3 178 cm^{-1} et auquel correspond le diffractogramme schématisé à la figure 37 (d).

L'étude de la décomposition thermique de $Ca(NH_2)_2$ par spectrométrie infrarouge confirme donc globalement les résultats de JUZA. Notons cependant que, comme nous l'avons déjà signalé, il ne nous a pas été possible d'obtenir l'imidure pur, celui-ci se décomposant en niture avant que sa formation soit totale.

Nous avons également étudié la dégradation thermique de l'amidure de strontium sous atmosphère d'argon. Les résultats sont

comparables à ceux observés pour l'amidure de calcium (fig. 39). Après un chauffage de 60 heures à 400°C nous obtenons un imidoamidure $Sr_7(NH_2)_2(NH)_6$, dont nous avons établi la formule par la perte de poids observée. Les bandes visibles sur le spectre 39 (c) de l'imidoamidure à 3 235, 3 192 et 1 555 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations ν_3, ν_1 et ν_2 de l'ion NH_2^-, la bande à 3 075 cm^{-1} avec épaulement à 3 060 cm^{-1} à la vibration ν(NH) de l'ion NH^{2-}. L'imidure obtenu après chauffe de 200 heures à 400°C est caractérisé par une seule bande d'absorption à 3 135 cm^{-1}. Ces résultats sont rassemblés au tableau XXXVII.

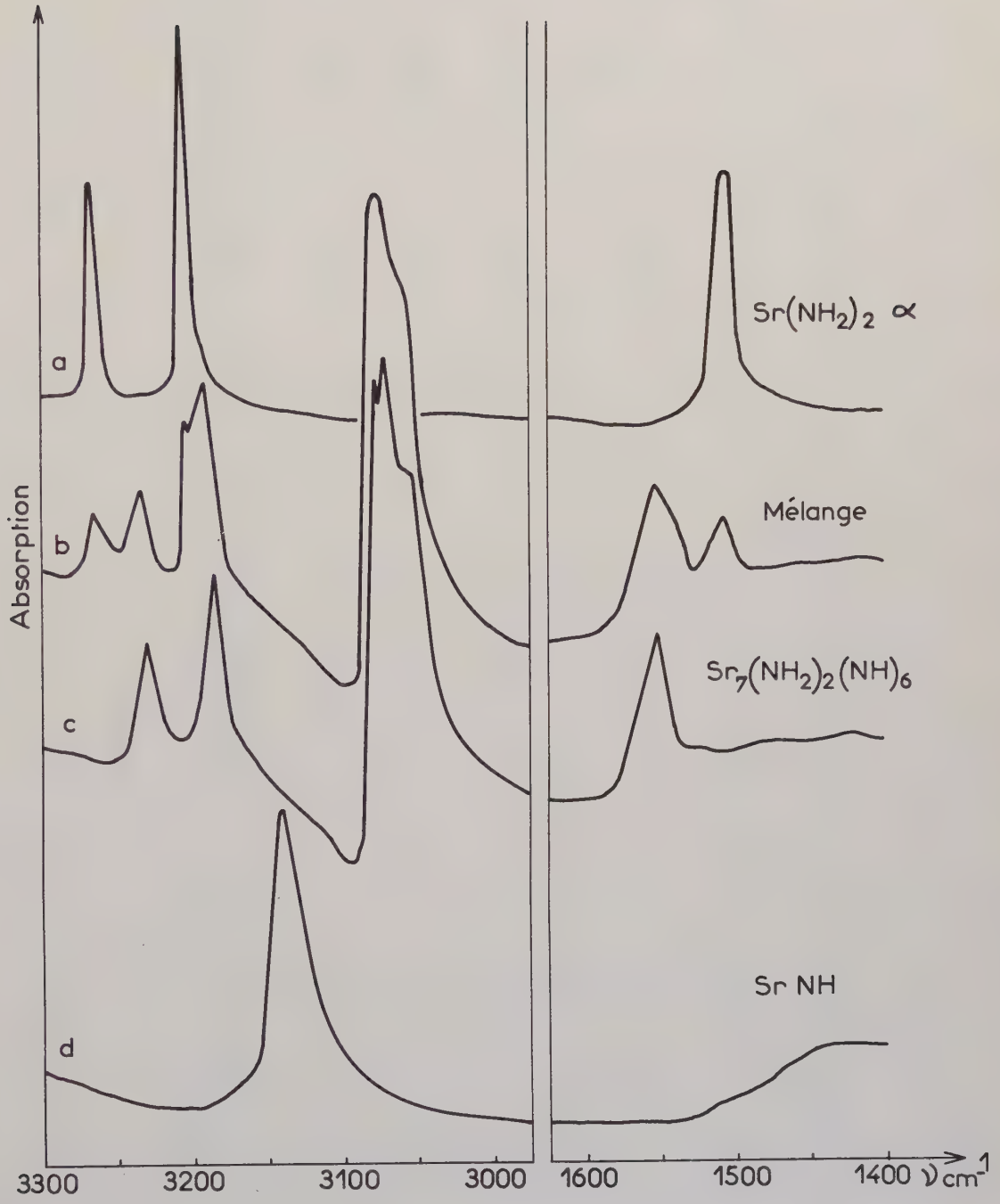
3) Calcul des constantes de force de l'ion NH^{2-}

Nous avons réuni au tableau XXXVIII les constantes de force de l'ion NH^{2-} dans les quatre imidures étudiés. Celles-ci ont été calculées selon la méthode décrite au chapitre I.

Tableau XXXVIII

M - NH	k_r (md/Å)
Li_2NH	5,50
CaNH	5,59
SrNH	5,49
BaNH	5,18

Une diminution régulière de la constante apparaît de l'imi-



Dégradation thermique de $Sr(NH_2)_2$ α

Fig. 39

Tableau XXXVII

Li_2NH	BaNH	CaNH	$Ca_7(NH_2)_2(NH)_6$	SrNH	$Sr_7(NH_2)_2(NH)_6$	Attribution
			3 264		3 235	$\nu_3\ NH_2^-$
			3 218		3 192	$\nu_1\ NH_2^-$
			1 560		1 555	$\nu_2\ NH_2^-$
3 150	3 057	3 178	3 141	3 135	3 075 3 060 ep.	$\nu\ NH^{2-}$

Attribution des bandes de vibrations internes de quelques imidures et imidoamidures.

dure de calcium à l'imidure de baryum. On note une évolution analogue pour la constante de force de l'ion OH^-, qui est isoélectronique de l'ion NH^{2-}, pour les hydroxydes de lithium, sodium et potassium. Les fréquences de vibration de valence de l'ion OH^- se placent respectivement à 3 678, 3 637 et 3 600 cm^{-1} (79, 50, 80). Elles conduisent aux constantes de force suivantes :

Tableau XXXIX

M - OH	k_r (md/Å)
LiOH	7,56
NaOH	7,39
KOH	7,24

La figure 40 représente la variation des constantes de force des hydroxydes alcalins d'une part, et des imidures alcalino-terreux d'autre part en fonction des rayons ioniques des éléments correspondants. Nous reviendrons au chapitre suivant sur ces résultats, qui sont à rapprocher de ceux obtenus pour les amidures.

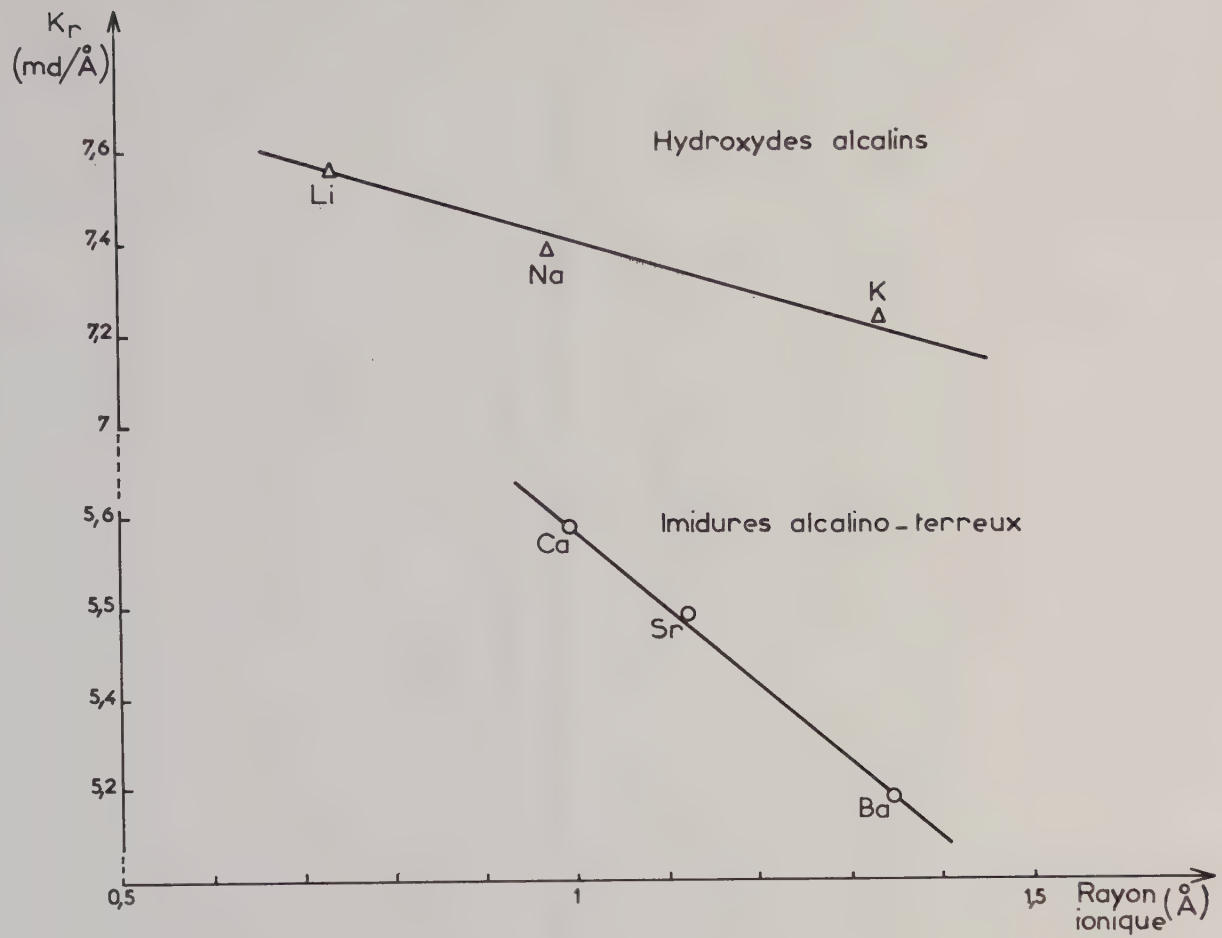

Kr
(md/Å)
7,6
7,4
7,2
7
5,6
5,5
5,4
5,2
Hydroxydes alcalins
Li
Na
K
Imidures alcalino-terreux
Ca
Sr
Ba
0,5
1
1,5
Rayon ionique (Å)

Fig. 40

CHAPITRE VI

ETUDE COMPARATIVE DES CONSTANTES DE FORCE RELATIVES AUX LIAISONS N - H

Dans ce chapitre nous tenterons de dégager quelques conclusions générales sur les propriétés spectroscopiques des ions NH_2^- et NH^{2-}. Afin de faciliter la discussion nous utiliserons, plutôt que les diverses fréquences des bandes d'absorption infrarouge, les constantes de force de valence des groupements NH_2^- et NH^{2-}.

La constante de force relative aux vibrations de valence possède une valeur beaucoup plus élevée que la constante angulaire ou la constante d'interaction des deux vibrateurs N - H au sein d'un même ion NH_2^-. Cette propriété est assez générale pour les groupements hydrogénés, c'est en particulier le cas de l'ammoniac (81). Il se dégage également de nos calculs que la valeur de l'angle $\widehat{H - N - H}$ a peu d'influence sur les constantes de force (tableaux VIII, XIX et XXXV).

I - COMPARAISON DES GROUPEMENTS NH_2^- et OH_2, NH^{2-} et OH^-

L'étude du spectre infrarouge de la variété β de l'amidure de calcium nous a permis à partir de l'éclatement des bandes fondamentales de déterminer la valeur de l'angle de valence $\widehat{H-N-H}$ au sein de ce composé. Il n'y a aucune raison de penser qu'elle varie sensiblement avec la composition de l'amidure. Elle est d'ailleurs parfaitement compatible avec l'étude effectuée par R. M. N. des diverses variétés allotropiques des amidures de calcium et de strontium, la valeur obtenue est très voisine de celle de l'angle de valence $\widehat{H-O-H}$ de la molécule d'eau qui comporte également deux doublets non engagés.

Le tableau XXXX donne les constantes de force de la molécule H_2O (5, 82).

Tableau XXXX

k_r (md/Å)	k_{rr} (md/Å)	$k\alpha/l^2$ (md/Å)
7,566	- 0,265	0,733

Les valeurs de ces constantes sont donc du même ordre de grandeur pour NH_2^- et OH_2. La constante de force de valence k_r est cependant légèrement plus faible pour le groupement NH_2^-, propriété qui est probablement liée à la moindre stabilité de la liaison N-H. On peut remarquer en effet, dans la mesure où une telle comparaison est permise, que l'énergie exigée par la rupture d'une liaison N-H est de 93 kcal pour l'ammoniac, alors qu'elle est de 111 kcal pour la liaison O-H de la molécule d'eau.

On retrouve la même similitude pour les groupements isoélectroniques NH^{2-} et OH^-. Nous avons montré lors de l'étude des imidures que le sens de variation de k_r en fonction du rayon ionique du cation était identique pour ces composés et les hydroxydes correspondants. Nous analyserons plus loin la signification de cette évolution.

II - COMPARAISON DES GROUPEMENTS NH_3, NH_2^- et NH^{2-}

Il nous a semblé plus logique, pour que cette comparaison soit licite, d'utiliser la constante de force de valence de l'ammoniac pur à l'état solide plutôt que celle du groupement NH_3 engagé dans un ammoniacate. L'environnement cationique et anionique influence beaucoup en effet la valeur de cette constante, qui évolue fortement avec la nature du complexe envisagé (83, 84, 85).

La constante de valence de la liaison N-H dans l'ammoniac solide est de 6,35 md/Å, elle est au maximum de 6,26 md/Å pour les amidures étudiés, elle ne dépasse pas 5,6 md/Å pour l'ion NH^{2-} dans les imidures.

On note donc une décroissance de cette constante de NH_3 à NH^{2-}. La même remarque s'applique au passage de OH_2 à OH^-.

Remarquons que la densité électronique autour de l'azote augmente de l'ammoniac à l'ion imidure avec le nombre de doublets non engagés, elle varie donc en sens contraire de la constante de force k_r.

III - INFLUENCE DU POUVOIR POLARISANT DU CATION SUR LA CONSTANTE DE FORCE DE VALENCE

Nous avons noté précédemment pour les diverses familles d'amidures et d'imidures étudiées une variation des constantes de force en fonction de la taille du cation. Afin de pouvoir comparer tous les amidures étudiés nous devions faire appel à une grandeur physique qui tienne compte non seulement de la taille du cation mais également de sa charge. Nous avons choisi le pouvoir polarisant. GOLDSCHMIDT en a proposé une valeur sommaire donnée par l'expression $P = \frac{Ze}{r^2}$, dans laquelle Z est la charge du cation et r son rayon ionique (86).

Nous avons utilisé cette définition, les valeurs des rayons ioniques étant celles données par AHRENS et le pouvoir polarisant utilisé au cours de l'étude comparative étant porté en unités arbitraires. Nous avons utilisé le rayon cationique pour la coordinence 6. Les corrections de PAULING du rayon ionique en fonction de la coordinence restant faibles dans le cas des amidures alcalins et ne pouvant être calculées pour la famille des amidures covalents, nous n'en avons pas tenu compte.

La figure 41 représente la variation de la constante de force en fonction du pouvoir polarisant pour les divers amidures étudiés. Seul l'étain s'écarte sensiblement de la courbe obtenue. En l'absence de données structurales précises il est difficile d'expliquer cet écart. Celui-ci est vraisemblablement lié au fait que l'étude portait sur un

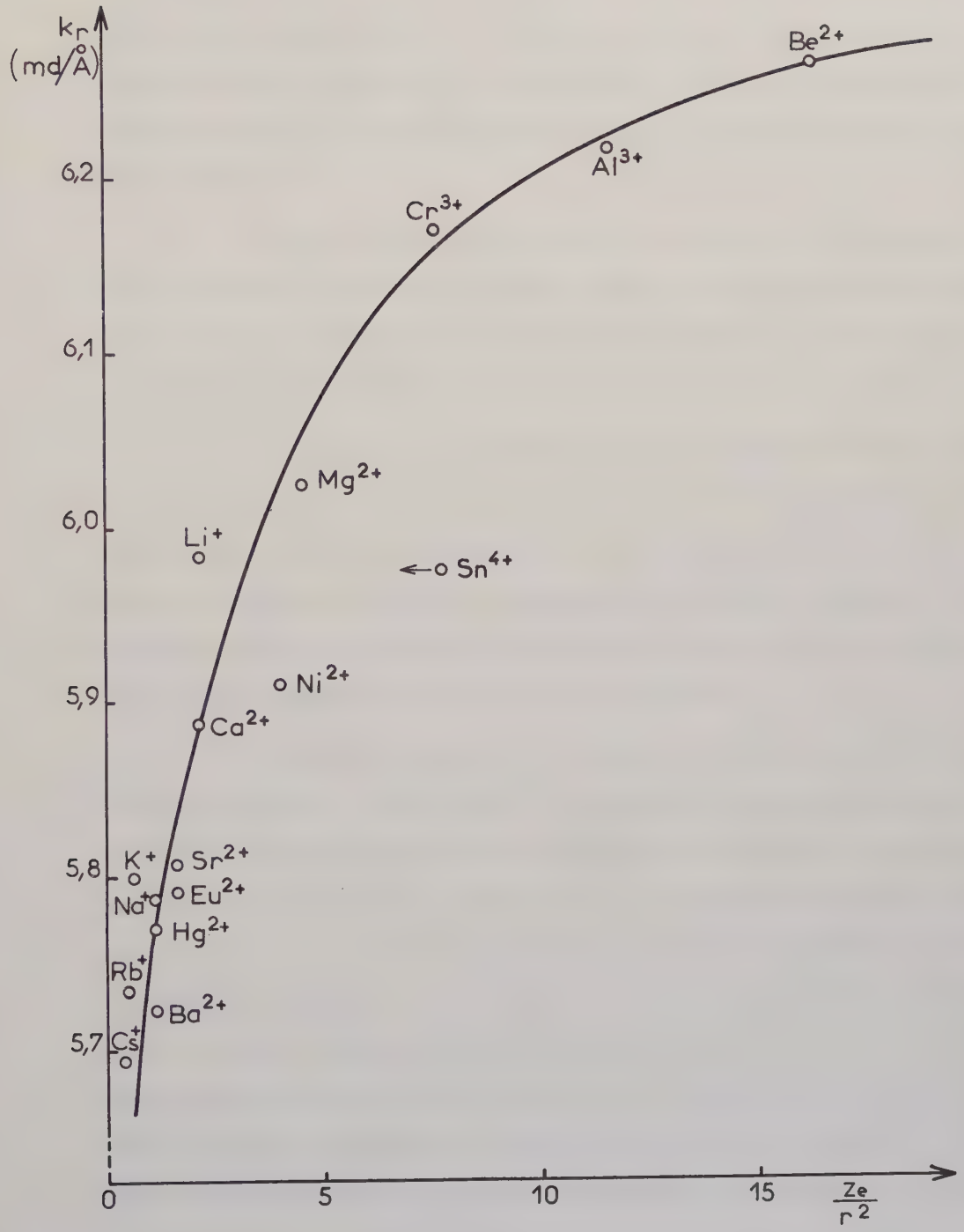

k_r (md/Å)
6,2
6,1
6,0
5,9
5,8
5,7
Be^{2+}
Al^{3+}
Cr^{3+}
Mg^{2+}
Li^{+}
Sn^{4+}
Ni^{2+}
Ca^{2+}
K^{+}
Sr^{2+}
Na^{+}
Eu^{2+}
Hg^{2+}
Rb^{+}
Ba^{2+}
Cs^{+}
0
5
10
15
$\frac{Ze}{r^2}$

Fig. 41

composé ternaire $K_2Sn(NH_2)_6$ qui comportait deux atomes de potassium - faiblement polarisants - pour un atome d'étain, avec lequel, il est vrai, les groupements NH_2^- sont beaucoup plus fortement liés. Il est indéniable que l'influence du potassium sur la polarisation de l'ion NH_2^- doit entraîner une translation du point correspondant vers la gauche de la figure 41.

Outre les composés que nous avons étudiés nous avons utilisé les données spectrométriques d'autres auteurs pour calculer la constante de force relative à l'amidure d'europium II, à l'amidoaluminate de sodium et à l'amidobromure de mercure II. (2, 6, 7).

On observe sur la figure un accroissement très sensible de la constante avec le pouvoir polarisant de l'élément auquel est lié l'azote. Pour une liaison essentiellement ionique comme celles des éléments alcalins ou alcalino-terreux les plus lourds apparaît une constante faible. En revanche, pour une liaison à caractère covalent plus marqué, nous trouvons des valeurs plus élevées.

En rapprochant ces résultats de ceux observés pour les groupements NH_3, NH_2^- et NH^{2-}, il semble logique de relier la variation de la constante de force de valence à celle de la charge électronique de l'atome d'azote. Cette charge est relativement plus élevée dans le cas du césium ou du baryum peu polarisants que dans le cas du lithium ou du béryllium. De même pour un cation donné la charge de l'azote sera plus forte pour l'imidure que pour l'amidure, la constante de force s'avérant plus faible également. Il semble donc y avoir un lien étroit entre la charge de l'atome d'azote et la constante de force qui semble d'autant moins élevée que l'azote est relativement plus chargé.

Cette évolution de la constante de force au sein des amidures est en bon accord également avec les résultats de MASON qui a observé pour les amines primaires aromatiques une diminution de la constante de force de valence de la liaison N - H lorsque la charge électronique de l'azote augmente (42).

IV - RELATION ENTRE LES CONSTANTES DE FORCE ET LA STABILITE THERMIQUE DES AMIDURES

Il serait intéressant de comparer la constante de force k_r et l'enthalpie de décomposition de l'ion NH_2^-. En l'absence de toutes données thermodynamiques nous avons utilisé comme critère de stabilité de la liaison N - H, la température de décomposition des amidures sans ignorer bien entendu les inconvénients de ce choix. Ceux-ci se décomposent en effet en donnant naissance à l'ammoniac après rupture d'une liaison N - H. Nous observons par exemple pour l'amidure de lithium la réaction de décomposition suivante :

$$2\ LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3\uparrow$$

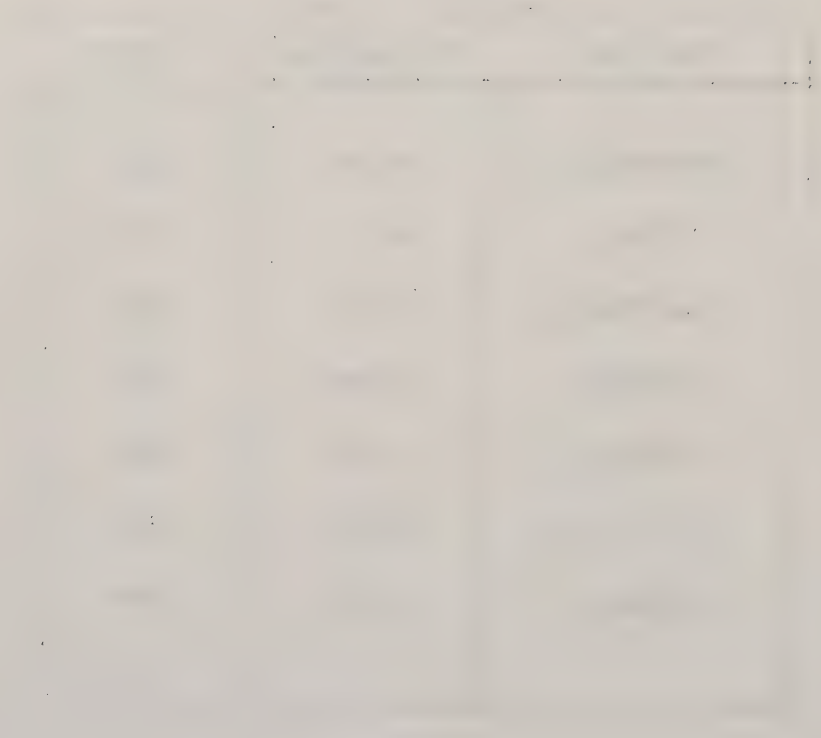
La formation d'ammoniac est liée à la rupture d'une liaison N - H. Cette rupture devrait donc intervenir d'autant plus aisément que la densité électronique de l'atome d'azote est plus faible et par conséquent, comme nous l'avons montré précédemment, que la constante k_r est plus forte. Nous avons rassemblé au tableau XXXXI les constantes k_r de quelques amidures et les températures auxquelles ceux-ci commencent à perdre de l'ammoniac sous une même pression d'atmosphère inerte. Nos prévisions semblent vérifiées en première approximation.

Nous avons remarqué précédemment que les imidures étaient d'autant plus stables également que la constante de force de la liaison N - H était plus faible. Cette conclusion rejoint donc celle relative aux amidures.

Tableau XXXXI

$M - NH_2$	k_r (md/Å)	t (°C)
$KBe(NH_2)_3$	6,26	100
$Cr(NH_2)_3$	6,17	130
$Mg(NH_2)_2$	6,02	100
$Ni(NH_2)_2$	5,90	120
$Ca(NH_2)_2$ α	5,89	200
$Sr(NH_2)_2$ α	5,81	250
$Ba(NH_2)_2$	5,72	360

Dans la mesure où la constante de force comporte une signification bien précise quant aux vibrateurs N-H, l'accroissement de la stabilité avec la diminution de la constante constitue un résultat parfaitement raisonnable.



CONCLUSIONS

L'étude entreprise constitue une approche des propriétés physico-chimiques des amidures et imidures minéraux qui n'avaient jamais été étudiés jusqu'ici de manière systématique.

Dans un travail préliminaire nous avons mis au point des techniques de préparation et de manipulation de ces composés peu stables, très hygroscopiques et parfois pyrophoriques. Nous avons ensuite entrepris leur étude par voie radiocristallographique et par spectrométrie infrarouge. L'attribution des bandes d'absorption infrarouge était effectuée par comparaison des spectres des amidures et de leurs composés deutériés ou partiellement deutériés.

Dans le cas des amidures de calcium et de strontium nous avons pu mettre en évidence de nouvelles variétés allotropiques. La spectrométrie infrarouge s'est révélée précieuse pour l'étude de ce problème particulier, le passage d'une variété allotropique à l'autre entraînant une modification profonde des spectres correspondants, liée à la nature des couplages entre groupements NH_2^- et à leur orientation au sein des deux réseaux cristallins. L'éclatement des fréquences fondamentales de valence et de déformation de la variété β de l'amidure de calcium nous a conduit à déterminer la valeur de l'angle de valence de l'ion NH_2^-. Une étude par résonance magnétique nucléaire a permis de préciser la valeur de la distance H - H dans les amidures de calcium et de strontium.

Nous avons calculé les constantes de force des groupements NH_2^- et NH^{2-} dans les composés étudiés. Nous observons une décroissance systématique de la constante de force de valence lorsque le pouvoir polarisant du cation métallique diminue, c'est-à-dire lorsque la charge relative de l'atome d'azote augmente.

Enfin nous avons montré qu'apparaît une relation étroite entre la stabilité de ces composés et la constante de force de valence des ions NH_2^- ou NH^{2-}. Les amidures et les imidures se décomposent à température d'autant plus basse que cette constante est plus élevée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. BRODERSEN et H. J. BECKER
Chem. Ber. 89 - 1487 - 1956

(2) I. NAKAGAWA, R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, I. J. LANE et J. V. QUAGLIANO
Spectrochim. Acta 9 - 199 - 1957

(3) S. F. MASON, J. Phys. Chem. 61 - 384 - 1957

(4) A. NOVAK et J. PORTIER
C. R. Acad. Sc. 258 - 2582 - 1964

(5) J. W. NIBLER et G. C. PIMENTEL
Spectrochim. Acta 21 - 877 - 1965

(6) R. BREC, A. NOVAK et J. ROUXEL
Bull. Soc. Chim. Fr. 7 - 2432 - 1967

(7) R. JUZA et C. HADENFELDT
Naturwiss. 5 - 229 - 1968

(8) A. NOVAK, J. PORTIER et P. BOUCLIER
C. R. Acad. Sc. 261 - 455 - 1965

(9) P. BOUCLIER, A. NOVAK, J. PORTIER et P. HAGENMULLER
C. R. Acad. Sc. 263 - 1134 - 1966

(10) J. PORTIER, thèse de Doctorat ès Sciences physiques
Université de Bordeaux - 1966

(11) P. BOUCLIER et J. PORTIER
Bull. Soc. Chim. Fr. 2 - 738 - 1967

(12) H. S. TAYLOR et J. C. JUNGERS
J. amer. chem. Soc. 55 - 5057 - 1933

(13) A. SMITS, G. J. MULLER et F. A. KROGER
Z. physik. Chem. 38 - 177 - 1937

(14) F. P. REDDING et D. F. HORNIG
J. Chem. Phys. 19 - 594 - 1951

(15) G. S. LANDSBERG, A. I. STATENSHTEIN, G. V. PEREGUDOV, E. A. ISRAILEVICH et L. A. NOVKOVA
Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. 18 - 669 - 1954

(16) J. CORSET, J. GUILLERMET et J. LASCOMBE
Bull. Soc. Chim. Fr. 4 - 1231 - 1966

(17) H. MOISSAN, C. R. Acad. Sc. 127 - 685 - 1892

(18) K.N. GREENLEE et A.L. HENNE
Inorganic Syntheses, vol. 2, McGraw-Hill Book Company Inc. New-York 1946

(19) McKUSKER et VOGT
J.amer.chem.Soc. 59 - 1307 - 1937

(20) K. CLUSIUS et E. EFFENBERGER
Helv.chim.Acta 38 - 1834 - 1955

(21) H. MOISSAN, C.R.Acad.Sc. 136 - 1177 - 1903

(22) A.W. TITHERLEY, J.Chem.Soc. 71 - 469 - 1897

(23) RUFF et GEISEL, Ber. 39 - 828 - 1906

(24) F.W. BERGSTROM, J.amer.chem.Soc. 48 - 2848 - 1926

(25) H. MOISSAN, Ann.Chim.Phys. 18 - 326 - 1899

(26) R. JUZA et H. SCHUMACKER
Z.anorg.allg.Chem 324 - 278 - 1963

(27) G. ROEDERER, Bull.Soc.Chim.Fr. 35 - 715 - 1906

(28) W. BILTZ et G.F. HUTTIG
Z.anorg.allg.Chem. 114 - 249 - 1920

(29) G.F. HUTTIG, Z.anorg.allg.Chem. 114 - 173 - 1920

(30) R.C. MENTREL, Bull.Soc.Chim.Fr.29 - 426 - 1903

(31) R.C. MENTREL, C.R.Acad.Sc. 135 - 740 - 1902

(32) J.P. KISTLER, G. FRIEDMANN et J. BOISSIER
Bull.Soc.Chim.Fr. 2 - 542 - 1968

(33) A. GUNTZ et F. BENOIT
Ann.Chim.Phys. 20 - 29 - 1923
et Bull.Soc.Chim.Fr.35 - 709 - 1924

(34) F.W. BERGSTROM
J.amer.chem.Soc. 50 - 652 - 1928

(35) G.S. BOHART, J.Phys.Chem. 19 - 537 - 1915

(36) G.W. WATT et D.D. DAVIES
J.amer.chem.Soc. 70 - 3753 - 1948

(37) O. SCHMITZ-DU MONT
Z. Elektrochem. 47 - 221 - 1941

(38) W. CHRISTENSEN, Z.anorg.allg.Chem. 4 - 229 - 1893

(39) O. SCHMITZ-DU MONT, G. MÜLLER et W. SCHAAL
Z.anorg.allg.Chem. 332 - 263 - 1964

(40) E.L. WAGNER et D.F. HORNIG
J.Chem.Phys. 18 - 296 - 1950

(41) E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS, Molecular Vibrations MacGraw Hill Book Company Inc. New-York 1955

(42) S.F. MASON, J. Chem. Soc. 3619 - 1958

(43) R. FREEMAN et R.E. RICHARDS
Trans. Faraday Soc. 52 - 802 - 1956

(44) R. JUZA et K. OPP
Z. anorg. allg. Chem. 266 - 313 - 1951

(45) R. JUZA, H. HERMANN-WEBER et K. OPP
Z. anorg. allg. Chem. 284 - 73 - 1956

(46) A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON
J. Chem. Phys. 60 - 821 - 1956

(47) R. JUZA, H. JACOBS et W. KLOSE
Z. anorg. allg. Chem. 338 - 171 - 1955

(48) R. JUZA et A. MEHNE
Z. anorg. allg. Chem. 299 - 41 - 1959

(49) E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS
Molecular Vibrations, McGraw Hill, Book Company Inc. New-York 1955 (p. 74)

(50) W.R. BUSING, J. Chem. Phys. 23 - 933 - 1955

(51) G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, D. Van Norstrom Company Inc. New-York 1959

(52) M. HAURIE et A. NOVAK
Spectrochim. Acta 21 - 1217 - 1965

(53) J.K. WILMSHURST et M. NOBAYASHI
J. amer. chem. Soc. 78 - 3295 - 1956

(54) P. TARTE, Communication privée

(55) L.H. AHRENS
Geochim. Cosmochim. Acta 2 - 155 - 1952

(56) L. PAULING
La nature de la liaison chimique, Presses Universitaires de France, Paris 1949

(57) R. JUZA, H. JACOBS et H. GERKE
Ber. Busenges Phys. Chem. 70 - 1103 - 1966

(58) P. BOUCLIER, J. PORTIER et G. TURRELL
Mol. Structure (en cours de parution)

(59) P. BOUCLIER, J. PORTIER, G. TURRELL, J. DUFOURQ et P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc. 268 - 175 - 1969

(60) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Brevet C.N.R.S. n° 72.118

(61) International Table for X-Ray Crystallography
The Kynock Press, Birmingham 1952

(62) S. BHAGAVANTAM et T. VENKATARAYUDU
Theory of Groups and its Application to Physical Problems
Andhra University Press, Woltair India 1951

(63) J.I. BRYANT, J.Chem.Phys. 38 - 2845 - 1963

(64) O. REDLICH, Z. physik. Chem. 28 - 371 - 1935

(65) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD
Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wilez and Sons
New-York 1954

(66) J. DUFOURQ, M. CHEZEAU et B. LEMANCEAU
Mol.Structure (en cours de parution)

(67) C.W. WILSON et G.E. PAKE
J.Chem.Phys. 27 - 115 - 1957

(68) T.P. DAS, J.Chem.Phys. 27 - 763 - 1957

(69) J.W. EMSLEY et J.A.S. SMITH
57 - 1248 - 1961

(70) Y. MORENO, K. KUCHITSU et T. SHIMANOUCHI
J.Chem.Phys. 20 - 726 - 1952

(71) R.W. JAMES, Z. physik. Chem. 33 - 737 - 1932

(72) R.G. EADES, thèse
Université de St-ANDREWS 1952

(73) L.E. ORGEL, Chimie des métaux de transition
Dunod, Paris 1964

(74) C.O. BJÖRLING, Ark for Kemi, Mineralogi och Geologi
15 B - 1 - 1941

(75) O. SCHMITZ-DU MONT et H.J. GÖTZE
Z.anorg.allg.Chem. 337 - 139 - 1968

(76) I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCHI
Spectrochim. Acta 22 - 759 - 1966

(77) H. HARTMANN, H.J. FRÖLICH et F. EBERT
Z.anorg.allg.Chem. 218 - 181 - 1934

(78) A.P. ALTSHULLER, J.Chem.Phys. 23 - 325 - 1952

(79) D. KRISHNAMURTI, Proc.Indian Acad.Sc. 47 - 276 - 1958

(80) B.A. PHILLIPS et W.R. BUSING
J.Chem.Phys. 61 - 502 - 1957

(81) D. C. Mc KEAN et P. N. SCHATZ
J. Chem. Phys. 24 - 316 - 1956

(82) W. S. BENEDICT, N. GAILER et E. K. PLYLER
J. Chem. Phys. 24 - 1139 - 1956

(83) V. CAGLIOTI, P. SILVESTRONI, G. SARTORI et M. SCROCCO
Ric. Scient. 26 - 1743 - 1956

(84) J. M. TERRASSE, H. POULET et J. P. MATHIEU
Spectrochim. Acta 20 - 305 - 1964

(85) D. B. POWELL et N. SHEPPARD
J. Chem. Soc. 3188 - 1956

(86) V. M. GOLDSCHMIDT
Naturwiss. 14 - 477 - 1926

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer,

BORDEAUX, le

Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN